

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Óptica



**FÍSICA ESTADÍSTICA DE FLUIDOS CON POTENCIALES
EFECTIVOS DEPENDIENTES DEL ESTADO TERMODINÁMICO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Guiomar Ruiz López

Bajo la dirección de los doctores

Carlos Fernández Tejero

Enrique Lomba García

Madrid, 2006

Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Óptica



Física estadística de fluidos con potenciales efectivos dependientes del estado termodinámico

Memoria que presenta
Guiomar Ruiz López
para optar al Grado de
Doctor por la U. C. M.

Tesis doctoral dirigida por:
Dr. Carlos Fernández Tejero
Dr. Enrique Lomba García

A mi amigo y maestro Constantino Tsallis
Madrid, diciembre de 2004

Agradecimientos

He de expresar en primer lugar mi agradecimiento al profesor Guerra y a sus más directos colaboradores del Departamento de Óptica de la Universidad Complutense de Madrid. Fue él el que me inició en el mundo de la investigación cuando, apenas terminada mi licenciatura, me acogió bajo su tutela y dirección. Él me introdujo en un campo que, aunque muy distinto de aquél en el que con el tiempo me especializaría, me permitió ciertamente gustar de mi primera experiencia investigadora. Junto con su presencia, también fue muy significativa la ayuda y disponibilidad de su entonces directa colaboradora Sánchez Balmaseda.

La tarea docente que hube de asumir algunos meses después en el Departamento de Matemática Aplicada y Estadística de la Universidad Politécnica de Madrid, se debió a un casual y gratuito encuentro con el profesor Aroca. Aquello dió paso a una etapa que, si bien interrumpió lo que hasta entonces había sido un satisfactorio inicio en la investigación en física experimental, posibilitó una orientación más teórica en mi carrera. Le debo pues, al profesor Aroca y a otros que también me apoyaron, aquél cambio de rumbo. Ello no significó un simple paréntesis para mi carrera investigadora, sino que permitió una implicación distinta, pero interesante, en la Universidad. A la larga, permitiría la realización de este trabajo.

La disponibilidad del Dr. Fernández Tejero para asumir una nueva tarea de dirección, después de mi interrupción durante algunos años de toda vinculación con la Facultad de Físicas, fue crucial para mi retorno a la tarea investigadora. Dada mi trayectoria en los últimos años, se desarrollaría entonces en el campo teórico. Su consideración conmigo, así como su paciencia, han sido factores determinantes para la consecución de este trabajo.

Poco después fue también providencial el encuentro con el Dr. Lomba, codirector de esta tesis. A él debo prácticamente todo el bagaje adquirido en los métodos numéricos y programación, y mi experiencia en la aplicación de las Teorías de Ecuaciones Integrales, así como numerosas y valiosas discusiones cargadas de significado.

Decía Günter Grass que sólo aprendemos si miramos a los demás. A lo largo de todos estos años he tenido la fortuna de tener siempre a quien mirar y de quien aprender. Han sido innumerables las ayudas recibidas de una u otra índole, los encuentros y las colaboraciones (con el Dr. Almarza, con el Dr. Anta, con el Prof. Tsallis...) que han resultado, de uno u otro modo, insustituibles en mi trabajo.

Agradezco al Departamento de Matemática Aplicada y Estadística de la Universidad Politécnica, en el que imparto docencia, el apoyo al desarrollo de mi tarea investigadora. Sin su permiso y a veces su ayuda económica, en ocasiones también concedida por la Universidad Politécnica, no habría sido posible mi asistencia a congresos. Y sobre todo, a mis compañeros de trabajo, de los que he recibido ayuda y colaboración en incontables ocasiones. No quiero dejar de expresar mi especial agradecimiento al profesor Barbas, por su siempre desinteresada y generosa ayuda en el mundo de la informática.

Agradezco igualmente la financiación de los proyectos de investigación en los que he participado durante estos años por parte del Ministerio de Ciencia y Tecnología, así como el permiso para participar en ellos, concedido por la Universidad Politécnica de Madrid.

Por último, he de expresar mi gratitud por la compañía y el constante apoyo de mis amigos de la Asociación para la Investigación y la Docencia Universitas. Gracias a ella hoy puedo decir que cuento con verdaderos maestros y amigos, que por el modo con el que se plantean preguntas y tratan de responderlas, introducen un modo distinto, más verdadero, más atractivo y fructuoso de trabajar. Ellos han hecho posible la esperanza, la pasión por el trabajo y el horizonte totalizador que, tímidamente, han caracterizado estos años.

Índice general

Introducción	1
1. Fluidos simples	11
1.1. Introducción	12
1.2. Estructura microscópica de los fluidos	12
1.2.1. Función densidad de probabilidad	12
1.2.1.1. Función densidad de probabilidad reducida	14
1.2.1.2. Función densidad de n partículas	15
1.2.2. Función de distribución de n partículas	17
1.2.2.1. Potencial de fuerza media	18
1.2.2.2. Función de correlación total	21
1.3. Variables termodinámicas	21
1.3.1. Energía libre de Helmholtz	21
1.3.1.1. Contribución ideal	22
1.3.1.2. Contribución de exceso	22
1.3.1.3. La energía libre de Helmholtz como potencial termodinámico	23

1.3.2.	Energía interna y presión	24
1.3.2.1.	Energía interna	24
1.3.2.2.	Presión	25
1.3.2.3.	Integración termodinámica	27
1.3.3.	Cálculo del diagrama de fases	27
1.3.3.1.	Compresibilidad isoterma	29
1.4.	Teorías de las funciones de distribución	30
1.4.1.	Estructura de los fluidos y ecuación Ornstein-Zernike	30
1.4.2.	Ecuación de cierre: Teorías de Ecuaciones Integrales	31
1.4.2.1.	Aproximación de Percus–Yevick (PY)	33
1.4.2.2.	Aproximación HNC	34
1.4.2.3.	Aproximación RHNC	35
1.4.2.4.	Función de distribución radial y coeficientes del virial	36
1.4.3.	El problema de la consistencia termodinámica	37
1.5.	Teorías Perturbativas Termodinámicas	39
1.5.1.	Integración termodinámica	39
1.5.2.	Desarrollo a alta temperatura	40
1.5.3.	Teoría de van der Waals	41
1.6.	Simulación de Montecarlo	43
1.6.0.1.	Simulación mediante modelos finitos	44
1.6.0.2.	Potenciales de interacción	45
1.6.0.3.	Cálculo de variables termodinámicas	46
1.6.0.4.	Algoritmo de Metrópolis	46

2. Polimorfismo líquido	49
2.1. Introducción	50
2.2. Modelo	50
2.2.1. Ecuación de estado	50
2.2.2. Energía de cohesión	51
2.2.3. Potencial efectivo	53
2.2.4. Potencial truncado	55
2.3. Estudio mediante Teorías Perturbativas Termodinámicas	55
2.3.1. Método perturbativo	55
2.3.2. Parámetros polimórficos	56
2.3.3. Discusión	56
2.4. Estudio mediante Teorías de Ecuaciones Integrales	58
2.4.1. Consideraciones generales	58
2.4.2. Aproximación HNC frente a RHNC	60
2.4.3. Resultados	60
2.5. Estudio mediante Métodos de Simulación	64
2.5.1. Método estándar de Montecarlo	64
2.5.2. Simulación en potenciales dependientes de la densidad global . .	66
2.5.3. Procedimiento de simulación considerando densidades locales . .	68
2.5.3.1. Energía potencial en el modelo de densidad local . . .	71
2.5.3.2. Algoritmo de simulación	72
2.5.3.3. Estimación del potencial químico	73
2.5.4. Resultados	77

3. Fluidos complejos multicomponentes	81
3.1. Introducción	82
3.2. Modelo unicomponente efectivo	82
3.2.1. Sistema multicomponente	82
3.2.2. Hamiltoniano efectivo	84
3.2.2.1. Estructura del Hamiltoniano efectivo	85
3.2.3. Aproximación de potencial de par	86
3.2.3.1. Sistema multicomponente versus OCM	87
3.3. Termodinámica OCM	88
3.3.1. Propiedades estructurales	88
3.3.2. Energía libre	89
3.3.2.1. Proceso de carga en el potencial	89
3.3.2.2. Proceso de carga en la densidad	90
3.3.3. Presión y compresibilidad isoterma	92
3.3.3.1. Ecuación de la presión	92
3.3.3.2. Ecuación de la compresibilidad	92
4. Disoluciones coloidales estabilizadas en la carga	95
4.1. Introducción	96
4.2. Modelo	97
4.3. Estructura del modelo	99
4.3.1. Aproximación HNC–DLVO	101
4.3.2. Aproximación CGHNC	101

4.3.3. Resultados	103
4.4. Termodinámica consistente	105
4.4.1. Energía libre	106
4.4.2. Presión	107
4.4.3. Energía interna	108
4.4.4. Conclusiones	108
4.5. El fluido de Debye–Hückel para partículas puntuales	109
4.5.1. Potenciales termodinámicos	109
4.5.2. Diagrama de fases	111
4.5.2.1. Aproximación de campo medio	112
4.5.2.2. Aproximación HNC	113
4.5.3. Resultados	115
4.6. Disoluciones de esferas duras estabilizadas en la carga	116
4.6.1. Término de volumen	117
4.6.2. Diagrama de fases	117
4.6.3. Compresibilidad isoterma	120
4.7. Conclusiones	121
Conclusiones	125
A. Resolución numérica de la ecuación integral RHNC	129
A.1. Método alternativo de iteración	131
B. Condición de optimización de Lado, Foiles y Ashcroft	135

C. Cálculo de la energía libre mediante IETs en potenciales $v(r; \rho, T)$	137
C.1. Energía libre HNC	139
C.2. Energía libre RHNC	139
D. Potenciales termodinámicos para DLVO	143
D.1. Ecuación de la presión	143
D.2. Ecuación de la energía	145
Referencias	147
Publicaciones	153

Índice de figuras

1.1. Potencial y función de distribución radial, para un fluido de esferas duras.	20
1.2. Isoterma de van der Waals y coexistencia de fases fluidas.	29
2.1. Dependencia, con la densidad, del índice del potencial de par efectivo compatible con polimorfismo líquido $n = n(\rho)$, para distintos valores de los parámetros característicos.	54
2.2. Curvas de coexistencia de fases fluidas, en el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido, correspondientes a distintos valores de α	57
2.3. Curvas de coexistencia de fases fluidas, en el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido, correspondientes a distintos valores de $n(0)$	57
2.4. Isotermas que, en el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido, exhiben dos bucles de van der Waals en el primer orden del desarrollo a alta temperatura.	58
2.5. Energía libre de exceso HNC y RHNC, en el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido, frente a la obtenida por integración de la presión del virial HNC y RHNC.	61
2.6. Funciones de distribución radial HNC y RHNC, en el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido, frente a las obtenidas por simulación.	62

2.7. Equilibrio de fases, en el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido y truncado en $r_c = 5,1\sigma$, correspondiente a $\alpha = 5,7v_{HS}$ y $n(0) = 3,2$	63
2.8. Equilibrio de fases, en el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido y truncado en $r_c = 5,1\sigma$, correspondiente a $\alpha = 12v_{HS}$ y $n(0) = 3,5$	63
2.9. Función peso $w(r)$, utilizada en simulación con densidades locales, para los valores de los parámetros $q = 6$ y $\lambda = 4$	69
2.10. Diagrama de fases fluidas obtenido en TPT, frente al obtenido por simulación mediante densidades locales.	78
4.1. Representación de una disolución coloidal estabilizada en la carga. . . .	97
4.2. Función de distribución radial coloide–coloide HNC–DLVO clásica y CGHNC, en una disolución coloidal de $R/\lambda = 2,5$ para $Z = 20$ y $q = 1$	104
4.3. Función de distribución radial coloide–coloide HNC–DLVO clásica y CGHNC, en una disolución coloidal de $R/\lambda = 2,5$ para $Z = 20$ y $q = 3$	104
4.4. Función de distribución radial coloide–coloide HNC–DLVO clásica y CGHNC, en una disolución coloidal de $R/\lambda = 2,5$ para $Z = 20$ y $q = 5,8$	105
4.5. Función de distribución radial coloide–coloide HNC–DLVO clásica y CGHNC, en una disolución coloidal de $R/\lambda = 73,6$ para $Z = 200$ y $\eta = 0,3$ ($q = 2,66$), frente al resultado obtenido por simulación.	106
4.6. Potenciales termodinámicos v_p y v_u para el potencial efectivo DLVO de partículas puntuales.	110
4.7. Potencial termodinámico v_p , asociado a una disolución coloidal de partículas puntuales, para diferentes concentraciones de sal añadida.	111
4.8. Energía libre HNC del fluido Debye–Hückel para una disolución coloidal de partículas puntuales y asimetría de carga $Z = 20$ y $Z = 30$, frente a la energía libre obtenida por integración termodinámica.	113

4.9. Energía libre HNC del fluido Debye–Hückel para disoluciones coloidales con partículas puntuales en las que $q = 1$ y $q = 3$, frente a la energía libre obtenida por integración termodinámica.	114
4.10. Coexistencia de fases HNC–DLVO y campo medio, en el fluido Debye–Hückel, frente a la coexistencia obtenida por simulación.	116
4.11. Coexistencia de fases HNC–DLVO y HNC–DLVO clásica, en disoluciones de esferas duras estabilizadas en la carga con diferente asimetría en el tamaño.	118
4.12. Coexistencia de fases HNC–DLVO, en disoluciones de esferas duras con diferente asimetría en la carga.	119
4.13. Coexistencia de fases HNC–DLVO y MSA frente a resultados de simulación, en una disolución de esferas duras con asimetría de carga $Z = 10$	121
4.14. Coeficiente de compresibilidad isoterma HNC–DLVO, para disoluciones de esferas duras con diferente asimetría de carga.	122

Índice de tablas

2.1. Magnitudes termodinámicas TPT y RHNC, para el modelo de potencial efectivo compatible con polimorfismo líquido.	59
2.2. Comparación de las densidades locales teóricas frente a las obtenidas por simulación.	70
4.1. Localización del punto crítico en campo medio, para fluidos de Debye–Hückel con partículas puntuales.	112
4.2. Parámetros críticos para disoluciones coloidales estabilizadas en la carga, comparados con los obtenidos por simulación.	120

Introducción

Termodinámica estadística en sustancias reales. El comportamiento termodinámico de una muestra de cualquier material depende, se encuentre o no en el equilibrio, de la estructura de las partículas que la constituyen y de sus interacciones mutuas. Ambos factores son determinantes para el estudio mecanoestadístico de la muestra. Ahora bien, en la mayoría de las sustancias que acaparan la atención de la investigación en ciencias físicas o biológicas, estas estructuras e interacciones son muy complejas.

Cualquier sustancia, conocida su composición química, puede en teoría caracterizarse de forma exacta mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger. Sin embargo este procedimiento plantea dificultades enormes e incluso insalvables en sistemas que presentan un gran número de grados de libertad, como es el caso de los fluidos. Se hace, pues, necesario encontrar una descripción más simple, no sólo para posibilitar la resolución numérica sino también para facilitar una mayor comprensión teórica. En los sistemas clásicos, las interacciones entre las nubes electrónicas se pueden sustituir por una función potencial clásica, más o menos precisa, que gobierna las fuerzas entre las moléculas. Esto nos permite mantener la complejidad del problema dentro de límites razonables, reduciendo el problema microscópico a un tratamiento puramente clásico. Pero para ello es preciso que la masa m de las partículas constituyentes sea lo suficientemente grande como para que la longitud de onda de de Broglie asociada¹ sea despreciable frente a la distancia media entre partículas vecinas $\rho^{-1/3}$, siendo $\rho = N/V$ la densidad numérica del sistema formado por N partículas encerradas en el volumen V . De este modo, la posición y el momento de cada uno de los constituyentes del

¹Se define la longitud de onda de de Broglie como $\Lambda \equiv (\frac{\beta h^2}{2\pi m})^{1/2}$, donde h es la constante de Planck y $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

sistema quedarán perfectamente definidos en cada instante.

Así pues, considerando que la muestra problema está formada por un sistema clásico de N partículas que interaccionan entre sí, estudiaremos el estado termodinámico en el que se encuentra, como resultado del balance entre la energía cinética del sistema K_N , y la energía potencial V_N . Si $K_N/|V_N| \ll 1$, debido a que las partículas clásicas se limitan a vibrar en torno a posiciones fijas, el sistema se encontrará en estado *sólido*. Si por el contrario $K_N/|V_N| \gg 1$, el sistema está totalmente desordenado y se presentará en estado *gaseoso*. En líneas generales, el estado *líquido* será aquél en el que la energía cinética y la potencial son del mismo orden: $K_N \sim |V_N|$. Por esta razón, los líquidos son estables únicamente en pequeños intervalos de temperatura y presión, de modo que si los caracterizamos mediante una longitud σ y una energía ϵ (rango y magnitud de las fuerzas intermoleculares), la densidad $\rho^* \equiv N\sigma^3/V$ y temperatura $t \equiv k_B T/\epsilon$ reducidas, son del orden de la unidad.

Potenciales de interacción efectivos. Para aclarar el concepto de potencial de interacción *efectivo* consideramos un sistema formado por N partículas de una única especie, dado que la generalización al problema multicomponente es directa.

En términos generales, el potencial de interacción clásico que gobierna el sistema, puede escribirse como superposición de contribuciones de uno, dos, ... y hasta N cuerpos:

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i<j<k} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \cdots + v_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1)$$

donde \mathbf{r}_i representa las posiciones de los centros de cada partícula i . En el caso de que el sistema sea homogéneo (no existan campos externos) las contribuciones $v_1(\mathbf{r}_i)$ resultarán nulas. En general \mathbf{r}_i puede indicar no sólo la posición de las partículas, sino también su orientación. Nos centraremos en partículas con simetría esférica, para las que $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$.

Ahora bien, el potencial de muchos cuerpos puede ser reemplazado por un modelo teórico matemáticamente más simple y tratable, que sin embargo conserve las propiedades macroscópicas de la muestra. Por modelo teórico entendemos toda representación matemática que permite una descripción microscópica del sistema a través de la energía potencial entre las partículas.

La literatura científica propone numerosos modelos para aproximar el potencial exacto de muchos cuerpos (1) mediante una descripción matemática más simple. El modelo más conocido es la llamada aproximación de par, que considera la superposición aditiva de potenciales de interacción efectiva de uno y dos cuerpos:

$$V_N(\mathbf{r}^N) \approx V_N^{\text{eff}}(\mathbf{r}^N) = \sum_i v_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} v_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2)$$

en la que los efectos de interacción de $n \geq 3$ cuerpos están parcialmente incluidos en los potenciales de interacción efectivos v_1^{eff} y v_2^{eff} . Estos se calculan en base a criterios adecuados a la representación matemática del sistema real y en general, para un sistema cerrado y cercano al equilibrio térmico, dependerán de la temperatura T , del volumen V y del número de partículas N (Stillinger *et.al.*, 2002)². Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar en qué medida la dependencia en la densidad y en la temperatura de las interacciones efectivas, pueden llegar a determinar el diagrama de fases del sistema que representa y en especial el equilibrio entre fases fluidas.

En los sistemas atómicos de baja polarizabilidad (gases nobles...), así como en sistemas moleculares (hidrocarburos saturados...), la expresión completa del potencial (1) converge rápidamente con el orden de interacción. De aquí que los términos de más de tres cuerpos v_i ($i \geq 3$) se puedan despreciar y se trate de los primeros sistemas para los que se encuentran potenciales de par efectivos en la literatura científica. Fue en este contexto en el que Sinanoğlu hizo una de las primeras propuestas de potenciales efectivos dependientes de la densidad (Sinanoğlu, 1967a,b; Halcioğlu y Sinanoğlu, 1968). Para ello impuso la invariancia de la energía interna como criterio fundamental para la determinación de las contribuciones de dos cuerpos en (2). Más adelante Rushbrooke y Silbert (1967), Rowlinson (1967), Casanova *et.al.* (1970) y Dulla *et.al.* (1971) lo hicieron en base a que la interacción efectiva de par debería reproducir la función de correlación del par correspondiente al potencial (1) de muchos cuerpos. En cualquiera de estas aproximaciones, el potencial efectivo de un cuerpo se consideró idénticamente igual al exacto: $v_1^{\text{eff}} \equiv v_1$.

Ahora bien, si las partículas del sistema están dotadas de carga eléctrica, los efectos de polarización son importantes y la interacción real adquiere un carácter intrínseco de muchos cuerpos. En estos casos, pueden introducirse diversas simplificaciones. Por

²Todas las referencias de esta memoria están consignadas al final de la misma, en la página 147.

ejemplo, en el caso de las sales fundidas, el modo más inmediato y tradicional de simplificar la polarización inducida implica la renormalización de las interacciones de Coulomb con la inversa de la constante dieléctrica de alta frecuencia, la cual depende de la densidad (Stillinger, 1964). Otro ejemplo es el agua y las disoluciones acuosas, en las que la presencia de moléculas neutras, pero altamente polarizables, induce la aparición de momentos electrostáticos de exceso, lo que requiere la inclusión de un nuevo término en el potencial de par efectivo (Berendsen *et.al.*, 1987). Son ejemplos en los que, a escala supramolecular, el uso de potenciales de par efectivos trata de reflejar los efectos de las interacciones de tres o más cuerpos propios de los sistemas reales, a través de interacciones de par aditivas.

Los potenciales efectivos aparecen también en el proceso de reducción de sistemas complejos multicomponentes, mediante la integración de los grados de libertad de alguno de sus componentes. Tal es el caso de los electrólitos en la descripción de McMillan–Mayer (para más detalles ver Belloni, 2000), en la que el disolvente aparece únicamente a través de la constante dieléctrica que depende del estado termodinámico. También es el caso de los metales líquidos (Harrison, 1966; Egelstaff, 1967; Stroud y Ashcroft, 1972) y de los semiconductores (Arnold *et.al.*, 1989; Jank y Hafner, 1990), en los que se integra la contribución electrónica para dar lugar a potenciales efectivos ion–ion y a términos de volumen. En estos materiales, dado que los electrones de la banda de valencia y conducción dominan la física subyacente, las excitaciones térmicas dotan a las interacciones efectivas de una dependencia con la temperatura mucho mayor que en las sustancias aislantes.

Otro caso en el que aparecen potenciales de par efectivos dependientes del estado es la adaptación (Lyubartsev y Laaksonen, 1995, 1999) del llamado problema inverso de Montecarlo (McGreevy y Pusztai, 1988; Keen y McGreevy, 1990). Dada una función de distribución radial³, mediante un algoritmo estadístico iterativo se calcula el potencial de par que, a la misma temperatura y densidad, debería producir la función de distribución de partida. El objetivo final es, por tanto, el mismo que el de los primeros trabajos de Rushbrooke y Silbert (1967) y otros ya citados. La presencia de interacciones de muchos cuerpos en el sistema inicial, hace esperar efectos de temperatura y densidad en los resultados. De este modo se obtienen potenciales efectivos ad hoc, que

³La función de distribución está directamente relacionada con la función de correlación del par y en general puede determinarse mediante experimentos de difracción.

son útiles básicamente para el estudio de condiciones termodinámicas prefijadas y que no son transferibles.

Nuestro trabajo se centrará en el estudio de fluidos compuestos por partículas con simetría esférica en **equilibrio, homogéneos e isótropos**. De este modo consideramos que las contribuciones al modelo de potencial efectivo de un cuerpo son nulas y las contribuciones de par aditivas dependen únicamente de la distancia $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ entre las partículas (i, j) :

$$V_N^{\text{eff}}(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} v_2^{\text{eff}}(r_{ij}; \rho, T) \quad (3)$$

En resumen, haciendo uso de un potencial de par efectivo, partiremos de un modelo simplificado para el cual será posible obtener las propiedades termodinámicas y la estructura microscópica del sistema que representa.

Caracterización de los fluidos. De los tres estados físicos de la materia, el estado líquido es el más peculiar. Debido a su invariancia traslacional –no presenta orden de largo alcance, como sin embargo ocurre en el estado sólido debido a la localización de las moléculas en los nodos de la red cristalina– puede considerarse próximo al estado gaseoso, que es un estado totalmente desordenado. De aquí que consideremos dentro de la categoría de *fluido* tanto el estado líquido como el gaseoso. De hecho existe un tratamiento único para el estudio de ambas fases, del que haremos uso a lo largo del presente trabajo. Sin embargo, dado que los líquidos son fluidos condensados, cada uno de sus constituyentes se encontrará en constante interacción con un gran número de constituyentes vecinos. Esto hace que, a diferencia de los gases, la estructura microscópica de los líquidos quede determinada por correlaciones de corto alcance entre las partículas que los constituyen. La determinación y análisis de dichas correlaciones ocupará un lugar importante en este trabajo, puesto que permiten caracterizar el estado del fluido y estimar la bondad de las aproximaciones implícitas en el tratamiento de las interacciones efectivas.

La teoría del estado líquido constituye en la actualidad una rama bien establecida dentro de la física de la materia condensada, gracias a los principios de la física estadística sobre los que descansa, y al desarrollo del cálculo numérico que, como veremos, permite el tratamiento de diversas teorías aproximadas.

Para el estudio de las propiedades termodinámicas resultarán apropiados, bajo cier-

tas condiciones, los desarrollos en serie de potencias de la densidad. Dichos métodos introducen el cálculo sistemático de correcciones al comportamiento del gas ideal, pero no son adecuados a alta densidad, además de no reflejar en sí mismos las interacciones de muchos cuerpos. Utilizaremos teorías perturbativas termodinámicas, las cuales no suministran información alguna acerca de la estructura microscópica, a menos que dicha información se encuentre en gran parte contenida en el sistema de referencia.

De aquí que las Teorías de Ecuaciones Integrales (Caccamo, 1996), basadas en el formalismo de Ornstein-Zernike (Ornstein y Zernike, 1926), ofrezcan una vía relevante para el estudio detallado de las propiedades termodinámicas y estructurales en el equilibrio. Haremos uso sistemático de ellas dada su precisión, a pesar de las dificultades inherentes a los métodos numéricos que son necesarios para su resolución.

Los métodos de simulación numérica de Montecarlo y Dinámica Molecular (Allen y Tildesley, 1987; Frenkel y Smit, 1996) nos proporcionan resultados exactos para un modelo determinado, lo que sitúa la simulación en primera línea de investigación, al tiempo que permite la comprobación de la exactitud de una aproximación teórica independientemente de la validez del modelo. Hemos detectado que los métodos estándar no son adecuados para los potenciales de interacción efectivos dependientes de la densidad (Almarza *et. al.*, 2001). De aquí que se haya hecho imprescindible el desarrollo de las técnicas de simulación numérica que presentamos en esta tesis, especialmente diseñadas para validar los resultados de las teorías aplicadas a potenciales efectivos objeto de nuestro estudio.

Hay que subrayar que no existe un modelo de referencia ideal para el estudio teórico del estado líquido, a diferencia de lo que ocurre en el estado sólido (con el sólido armónico) y en el gaseoso (con el gas perfecto). Sin embargo, existen modelos muy simplificados para los que se han desarrollado tratamientos teóricos muy fiables, que permiten reproducir los resultados de simulación. Son los *fluidos simples* (Hansen y McDonald, 1986), modelos de sistemas unicomponentes constituidos por partículas esféricas, las cuales interactúan mediante un potencial de par con simetría esférica $v(r)$. Introducimos el tratamiento propio de los fluidos simples en el **Capítulo 1** para hacer uso de él, más adelante, en el estudio de fluidos complejos.

Respecto a la presencia de una fase líquida estable en el diagrama de fases, hay que advertir que no es un hecho universal. Su existencia depende, en gran medida, de que

el alcance de la parte atractiva del potencial entre las partículas sea lo suficientemente grande respecto al de la repulsiva (Tejero *et. al.*, 1994; Lomba y Almarza, 1994). Además el cuadro microscópico asociado a los fluidos, sistemas dinámicos con configuraciones moleculares continuamente cambiantes, hace difícil concebir la existencia de más de una fase líquida, de idéntica composición pero con propiedades y estructura diferentes. En las mezclas y en los cristales líquidos, para los que los respectivos parámetros de orden⁴ están relacionados con la composición y la orientación molecular, el polimorfismo de fases desordenadas sí es bastante común (Rowlinson y Swinton, 1982). Pero en sustancias puras e isótropas, y aunque las leyes de la termodinámica no excluyen la posibilidad de que ello ocurra, la experiencia parece indicar que no sea posible encontrar más de dos fases fluidas en coexistencia.

Sin embargo, estudios recientes han revelado comportamientos termodinámicos muy ricos en algunas sustancias puras, en las que parecen coexistir distintas fases líquidas de igual composición y propiedades pero con densidades y estructuras locales distintas. Así por ejemplo, existen cada vez más indicios de que algunas sustancias puras como el Si, Ge, SiO₂, GeO₂ e incluso el agua⁵, puedan presentar una transición líquido-líquido (L-L) en la región metaestable subenfriada (Poole *et. al.*, 1997; Harrington *et. al.*, 1997; Mishima y Stanley, 1998). En el **Capítulo 2** estudiaremos un modelo de potencial de par efectivo, obtenido por simples consideraciones energéticas, capaz de producir dicha coexistencia.

Ahora bien, la teoría del estado líquido presenta problemas de consistencia termodinámica en el tratamiento de las interacciones efectivas dependientes de la densidad (Ascarelli y Harrison, 1969; Jones, 1973; Almarza *et. al.*, 2003). En el estudio del modelo del Capítulo 2 descubrimos que, en el caso de que las interacciones efectivas dependan de la densidad, es necesario reconciliar la expresión de Ornstein-Zernike para la compresibilidad isoterma con el teorema de la presión de virial generalizado. Esta cuestión ocupa un lugar central en nuestra tesis. Por lo demás, el tratamiento propio de los fluidos simples debería ser aplicable a los fluidos clásicos, en equilibrio, homogéneos e isótropos para los que resulte adecuada la aproximación de par efectivo (3), con la consideración añadida de la dependencia del potencial con la temperatura y la den-

⁴El parámetro de orden se define como una magnitud que es nula si y sólo si la temperatura es mayor que la temperatura crítica.

⁵La mayoría de estas sustancias tienen coordinaciones locales con simetría tetraédrica.

sidad. Para que dicho tratamiento teórico resulte adecuado, será necesario introducir una termodinámica consistente. En el **Capítulo 3** presentamos su formulación, para el estudio de los potenciales efectivos propios de los fluidos complejos multicomponentes.

En el **Capítulo 4** afrontamos el estudio de las disoluciones coloidales estabilizadas en la carga. Entre las disoluciones coloidales se encuentran un gran número de sistemas orgánicos e inorgánicos naturales o de uso industrial o biológico, como son los pegamentos (la palabra “coloidal”, deriva del griego y significa “material pegajoso”), la mayonesa, la sangre, la tinta, el humo... Se trata de fluidos intrínsecamente complejos que contienen partículas mesoscópicas o coloides⁶ y pequeñas moléculas de disolvente y de soluto.

Las partículas coloidales, en constante movimiento Browniano, están sometidas a fuerzas de dispersión de van der Waals producidas por la formación de dipolos inducidos instantáneos (Kardar y Golestanian, 1999). Dichas fuerzas de dispersión dependerán de la polarizabilidad de los coloides y del disolvente, y pueden llevar a provocar la coagulación de los coloides. Para evitarlo, un procedimiento muy común es el de la estabilización en la carga (para más detalles y los más recientes desarrollos, véase Hansen y Lowën, 2000).

El estudio de las disoluciones coloidales estabilizadas en la carga ha sido abordado desde distintos enfoques y niveles de aproximación. En los últimos años, la estructura de sus diagramas de fases ha provocado un gran interés, tanto teórico como experimental. Pero al tratarse de sistemas multicomponentes caracterizados por una gran asimetría en el tamaño o en la carga, su estudio resulta técnicamente mucho más complicado que el de los fluidos simples (ver Likos, 2001). De hecho, el tratamiento exacto de referencia basado en la simulación numérica de Monte Carlo (MC) o en dinámica molecular (MD), implica un alto coste computacional. Ello es debido a que las características de los sistemas cargados imponen dificultades técnicas muy importantes:

- El rango infinito del potencial de Coulomb requiere el cálculo de sumas de Ewald⁷

⁶Los coloides son estructuras esféricas de radio R ($10\text{\AA} - 10^4\text{\AA}$) compuestas por agregados de docenas a miles de moléculas. Son hidrófobas en el interior e hidrófilas en la superficie, de modo que el agua no puede penetrar en el interior del agregado. Estas doble-capas son fundamentales para la estructura de las membranas biológicas. En el caso de que el radio $R \sim 10\text{\AA}$, se denominan micelas.

⁷Las sumas de Ewald representan la descomposición de una serie lentamente convergente en dos

(Frenkel y Smit, 1996) para cada configuración, con el consiguiente consumo de tiempo de cálculo.

- La presencia simultánea de cargas positivas y negativas que garanticen la electroneutralidad, hace que el número de partículas aumente enormemente con la asimetría de carga.
- Las atracciones entre cargas contrarias y las repulsiones entre iguales se acoplan, con lo que la acumulación de contraiones en la superficie de los coloides implica el uso de intervalos de tiempo muy cortos para evitar solapamientos. Esto lleva a la necesidad de realizar un número enorme de pasos para obtener una buena estadística en las correlaciones.

Se han realizado, en consecuencia, pocos estudios en simulación y únicamente sobre sistemas con asimetría de tamaño y carga en régimen micelar y sin sal. Ello implica el que ciertos comportamientos anómalos, deducidos de las teorías aproximadas, no puedan validarse de forma absoluta.

Sin embargo, gracias precisamente a las asimetrías de estos sistemas, la mayoría de las técnicas experimentales son sensibles únicamente a los componentes coloidales. Esto es cierto tanto para el estudio de las propiedades estáticas, puesto que el sistema se puede observar a escalas de longitud en las que únicamente son visibles las partículas más grandes, como para el estudio de las dinámicas, ya que el rápido movimiento relativo de las partículas más pequeñas hace que las escalas de tiempo observables correspondan al lento movimiento de las partículas coloidales. De aquí que sea tentador olvidarse, al menos explícitamente, de las especies más pequeñas y considerar la disolución coloidal como un sistema monodisperso unicomponente. En dicho modelo, los coloides se encontrarían sometidos a un potencial de interacción efectivo que da cuenta implícitamente de los efectos del disolvente y otras partículas del soluto. De este modo, cuando hablemos de “interacciones coloidales”, nos estaremos refiriendo a una magnitud indirecta *promediada* de algún modo bajo la presencia del resto de los constituyentes. Si suponemos que los coloides en disolución sólo interaccionan por pares, el

series que, por separado, son rápidamente convergentes: una de ellas está definida en el espacio real de un potencial de corto alcance que puede ser truncado con seguridad, y la otra es la suma sobre los vectores de la red recíproca de una red periódica.

potencial de par efectivo $v^{\text{eff}}(r)$ del que se deriva la fuerza efectiva entre los coloides, se convierte en el punto de partida para el cálculo de las correlaciones coloidales en el modelo unicomponente (Belloni, 2000). Dado que pequeños cambios en la calidad del disolvente, la temperatura, la concentración del soluto o la composición de la mezcla, pueden provocar cambios espectaculares en las interacciones coloidales, la forma de dicho potencial inducirá un espectro de comportamientos estructurales y transiciones de fase mucho más amplio que el de los fluidos simples.

El modelo tradicional de interacción coloidal en disoluciones coloidales estabilizadas en la carga, se basa en la teoría Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) (Derjaguin y Landau, 1941; Verwey y Overbeek, 1948). En el marco de esta teoría, las disoluciones coloidales se tratan como un fluido unicomponente de partículas coloidales, en el que el balance de fuerzas de dispersión atractivas y fuerzas de repulsión eléctricas debidas a las dobles capas de condensación de carga sobre la superficie de los coloides, conduce a una repulsión neta. Para comprobar la validez del modelo se ha recurrido, mediante experimentos de laboratorio, al registro de propiedades del sistema macroscópico. Medidas directas (Kepler y Fraden, 1994; Crocker y Grier, 1994, 1996,a), así como simulaciones según principios fundamentales (Lowën *et. al.*, 1993), han confirmado la validez cuantitativa del potencial de par apantallado DLVO como potencial efectivo entre los coloides.

Aunque algunas publicaciones más recientes arrojan cierto optimismo, y a pesar de que el potencial DLVO fue obtenido hace ya un siglo, los sistemas coloidales aún no se comprenden satisfactoriamente para altos acoplamientos de carga. Así por ejemplo, el carácter puramente repulsivo del potencial DLVO contrasta con la existencia, a concentraciones extremadamente bajas de la sal, de una transición líquido–vapor. Este hecho ha sido objeto de numerosas controversias (Tata *et. al.*, 1992; Larsen y Grier, 1996, 1997), que parecían resueltas achacando dichas transición a los términos de volumen que aparecen en el hamiltoniano efectivo del modelo unicomponente. Trataremos este problema con detalle en el Capítulo 4.

La memoria finaliza con las conclusiones más relevantes de nuestro trabajo. Por último, tras las referencias citadas, se señalan las publicaciones relacionadas directamente con la Tesis Doctoral.

Capítulo 1

Fluidos simples

1.1. Introducción

Resumimos a continuación los elementos básicos de la teoría de fluidos simples. Comenzaremos con la exposición de conceptos, propios de la física estadística, de los que más adelante haremos uso en el estudio de fluidos complejos. Posteriormente haremos un esbozo de los tratamientos teóricos que, aplicados a modelos simplificados, resultan altamente fiables.

Nos limitaremos al estudio de sistemas clásicos, homogéneos e isotrópicos. Introduciremos sólo propiedades estáticas, tanto termodinámicas como estructurales, puesto que nos centramos en el estudio de sistemas en equilibrio.

1.2. Estructura microscópica de los fluidos

Presentamos a continuación las funciones fundamentales que se utilizan para describir la estructura microscópica de un sistema fluido formado por N partículas idénticas de masa m , cuyo hamiltoniano es:

$$H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 + V_N(\mathbf{r}^N) \quad (1.1)$$

donde \mathbf{p}_i son los momentos de cada partícula i , y $V_N(\mathbf{r}^N)$ la energía potencial del sistema. Denotamos $\mathbf{r}^N \equiv \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ y $\mathbf{p}^N \equiv \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$, siendo \mathbf{r}_i y \mathbf{p}_i las posiciones y momentos de cada partícula i .

1.2.1. Función densidad de probabilidad

Siguiendo la formulación de Gibbs, llamamos $f_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ a la *función densidad de probabilidad* en el espacio de las fases de un sistema de N partículas en equilibrio¹.

La colectividad canónica representa a un sistema cerrado que intercambia energía con el exterior, con un conjunto de microestados caracterizados por un número fijo de partículas N en equilibrio térmico y contenidos en un volumen V . La función densidad

¹La formulación de Gibbs considera las propiedades observables de los sistemas macroscópicos, como promedios sobre una colectividad de sistemas equiprobables cada uno de los cuales es una réplica, desde el punto de vista termodinámico, del sistema físico de interés.

de probabilidad de dicha colectividad es:

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{h^{-3N}}{N!} \frac{e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{Q_N(V, T)} \quad (1.2)$$

donde la función de partición canónica $Q_N(V, T)$, es el factor de normalización en el espacio de fases:

$$Q_N(V, T) = \frac{h^{-3N}}{N!} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \quad (1.3)$$

La separación del Hamiltoniano (1.1) en parte cinética y potencial², permite factorizar³:

$$Q_N(V, T) = Q_N^{id}(V, T) \frac{Z_N(V, T)}{V^N} \quad (1.5)$$

donde la integral de configuración $Z_N(V, T)$, es la responsable de las variables termodinámicas de exceso respecto de las del gas ideal:

$$Z_N(V, T) = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} \quad (1.6)$$

y $Q_N^{id}(V, T)$ es la función de partición del gas ideal, en el que $V_N(\mathbf{r}^N) = 0$ y por tanto $Z_N^{id}(V, T) = V^N$, de donde:

$$Q_N^{id}(V, T) = \frac{V^N \Lambda^{-3N}}{N!} \quad (1.7)$$

En esta colectividad, el valor medio de cualquier función $O(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$:

$$\langle O \rangle = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) O(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (1.8)$$

La colectividad macrocanónica representa a un sistema abierto que intercambia partículas y energía con el exterior, con un conjunto de microestados caracterizados por

²Téngase en cuenta el resultado de la integral, para los $3N$ grados de libertad de los momentos:

$$\int d\mathbf{p}^N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}} = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{-3N/2} = \Lambda^{-3N} h^{3N} \quad (1.4)$$

³Esta factorización permitirá más adelante descomponer las magnitudes termodinámicas en un término “ideal” y otro de “exceso”.

ser sistemas abiertos en equilibrio térmico, en un volumen V y con potencial químico constante μ . La función densidad de probabilidad de dicha colectividad:

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = \frac{h^{-3N} z^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{N! \Xi(\mu, V, T)} \quad (1.9)$$

donde $z = e^{\beta\mu}$ es la fugacidad y $\Xi(\mu, V, T)$ la función de partición macrocanónica:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{h^{-3N}}{N!} z^N \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \quad (1.10)$$

que puede escribirse, haciendo uso de la factorización (1.5):

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\Lambda^{-3N}}{N!} z^N Z_N(V, T) \quad (1.11)$$

En esta colectividad, el valor medio de cualquier función $O(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ ⁴:

$$\langle O \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) O(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (1.14)$$

1.2.1.1. Función densidad de probabilidad reducida

Si estamos interesados únicamente en el comportamiento de $n < N$ partículas en un sistema cerrado, podemos eliminar la información innecesaria mediante la integración de (1.2) sobre las coordenadas y los momentos de las $(N - n)$ partículas restantes, definiendo así la *función densidad de probabilidad reducida* $f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$:

$$f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n) \equiv \frac{N!}{(N - n)!} \int d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^{(N-n)} f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N), n < N \quad (1.15)$$

⁴La probabilidad de que un sistema descrito por la colectividad macrocanónica contenga N partículas:

$$P(N) = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = z^N \frac{Q_N(V, T)}{\Xi(\mu, V, T)} \quad (1.12)$$

con lo que se observa que un promedio en la colectividad macrocanónica, es la suma de los promedios en las colectividades canónicas de N partículas ($N = 0, \dots, \infty$), afectadas cada una de ellas por un peso que es la probabilidad de que el sistema contenga N partículas, esto es:

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; N) = P(N) f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (1.13)$$

donde hemos denotado $\mathbf{r}^{(N-n)} \equiv \{\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N\}$, y donde el factor $\frac{N!}{(N-n)!}$ es el número de posibles subconjuntos de n partículas tomados del conjunto de las N partículas. De este modo $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n f^{(n)}(\mathbf{r}^n, \mathbf{p}^n)$ representa $\frac{N!}{(N-n)!}$ veces la probabilidad de encontrar *cualquier subconjunto* formado por n partículas, en el elemento $d\mathbf{r}^n d\mathbf{p}^n$ del espacio de fases reducido, independientemente de las coordenadas y los momentos del resto de las $(N - n)$ partículas.

1.2.1.2. Función densidad de n partículas

La integración de la función densidad de probabilidad reducida (1.15) sobre el resto de los momentos, conduce a la *función densidad de n partículas* $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)$:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^N f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \quad (1.16)$$

de modo que $d\mathbf{r}^n \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ representará $\frac{N!}{(N-n)!}$ veces la probabilidad de encontrar n partículas del sistema en el elemento $d\mathbf{r}^n$ del espacio de coordenadas, independientemente de las posiciones del resto y de los momentos.

En la colectividad canónica, y separando el hamiltoniano en la parte cinética y potencial:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \equiv \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int d\mathbf{r}^{(N-n)} e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)}}{Z_N(V, T)} \quad (1.17)$$

que se normaliza:

$$\int d\mathbf{r}^n \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (1.18)$$

Si el fluido es *homogéneo* con densidad ρ , la densidad de una partícula verifica $\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \rho$:

$$\int d\mathbf{r} \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = V\rho = N \quad (1.19)$$

Si se trata de un *gas ideal*:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho^n \frac{N!}{N^n (N-n)!} \Rightarrow \rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^2 \left(1 - \frac{1}{N}\right) \quad (1.20)$$

lo que da cuenta de que en un sistema con un número fijo de partículas, la probabilidad de encontrar una partícula en \mathbf{r}_2 cuando otra se encuentra en \mathbf{r}_1 , es proporcional a $(N - 1)/V$ y no a N/V .

En la colectividad macrocanónica se define la densidad de n partículas como:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \sum_{N \geq n}^{\infty} P(N) \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N \geq n}^{\infty} \frac{z^N \Lambda^{-3N}}{(N-n)!} \int d\mathbf{r}^{(N-n)} e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} \quad (1.21)$$

que en este caso se normaliza:

$$\int d\mathbf{r}^n \rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (1.22)$$

En particular, si el fluido es *homogéneo* con densidad ρ :

$$\langle N \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \rho^{(1)}(\mathbf{r}^1) = V \rho \quad (1.23)$$

Si se trata de un *gas ideal*, dado que entonces la fugacidad es $z = e^{\beta \mu^{id}} = \rho \Lambda^3$ (1.55):

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}^n) = z^n \Lambda^{-3n} = \rho^n \quad (1.24)$$

desapareciendo los términos de orden n/N que aparecerían en la colectividad canónica. Ahora bien, dichos términos desaparecen, también para la colectividad canónica, en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$), en el que todas las colectividades coinciden.

Haciendo los correspondientes promedios tanto en la colectividad canónica como en la macrocanónica (Tejero y Baus, 2000), pueden comprobarse las siguientes igualdades, las cuales servirán como definiciones alternativas de la función densidad de una y dos partículas:

$$\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (1.25)$$

$$\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (1.26)$$

1.2.2. Función de distribución de n partículas

Normalizando las funciones densidad con las correspondiente al gas ideal⁵, obtenemos la *función de distribución de n partículas* $g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ ⁶:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (1.29)$$

que contiene el efecto de la correlación entre las partículas producido por el potencial de interacción entre éstas. Dicha función cuantifica la desviación de la estructura del fluido respecto a una distribución totalmente aleatoria, proporcionando una descripción completa y compacta de la estructura del fluido. En el caso de que la energía potencial se descomponga en suma de contribuciones de un número reducido de partículas, los primeros órdenes de dichas funciones de distribución a menudo son suficientes para calcular la ecuación de estado del fluido y otras propiedades termodinámicas interesantes.

En un sistema homogéneo de densidad $\rho = N/V$:

$$\rho^n g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) \quad (1.30)$$

La función de distribución radial $g(r)$, es la función de distribución de dos partículas para fluidos simples, homogéneos e isotrópos, la cual es función únicamente de la distancia r que las separa:

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_N^{(2)}(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \equiv g(r) \quad (1.31)$$

que está relacionada con la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra situada en el origen, independientemente de la posición del resto de las $(N - 2)$ partículas.

⁵El gas ideal está formado por partículas no correlacionadas o independientes, con lo que la función densidad de n partículas es simplemente el producto de las n funciones densidad de cada partícula:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2) \dots \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_n) \quad (1.27)$$

⁶La relación entre la función de densidad de n partículas en las colectividades canónica y macrocanónica, y su correspondiente función de distribución, es la misma. Por tanto, en la macrocanónica:

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (1.28)$$

La función de distribución radial juega un papel fundamental en el estudio de los fluidos simples por dos razones. La primera, es que puede determinarse mediante experimentos de difracción de rayos X o de neutrones (Hansen y McDonald, 1986). La segunda es que, en el supuesto de que la energía de interacción $V_N(\mathbf{r}^N)$ sea la suma de potenciales de interacción de par, que por tratarse de fluidos isótropos dependen únicamente de las distancias entre las partículas:

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(r_{ij}), \quad (1.32)$$

las magnitudes termodinámicas, como la presión o la energía interna, podrán determinarse a partir de $g(r)$ una vez conocido el potencial de interacción de par $v(r)$.

1.2.2.1. Potencial de fuerza media

En el caso más general, la energía potencial del sistema puede escribirse como una suma creciente de contribuciones simples, pares, triples, etc:

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j}^N v_2(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k}^N v_3(\mathbf{r}_{ijk}) + \dots \quad (1.33)$$

donde v_1 es el potencial sobre una partícula, v_2 el potencial de interacción de par, v_3 el potencial triple o de tres cuerpos, etc. Hemos dividido cada término por un factor $n!$ a fin de no contar más que una vez cada interacción y denotado $\mathbf{r}_{ij} \equiv \{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j\}$, $\mathbf{r}_{ijk} \equiv \{\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k\} \dots$

En los fluidos isótropos y homogéneos, las contribuciones al potencial dependerán únicamente de las distancias relativas entre los pares del conjunto de partículas i, j, k, \dots , que denotamos por $r_{ijk} \dots$:

$$V_N(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j}^N v_2(r_{ij}) + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k}^N v_3(r_{ijk}) + \dots \quad (1.34)$$

A partir de la expresión de la función de distribución $g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ en la colectividad macrocanónica, es fácil comprobar que la función de distribución de dos partículas, en

el límite de baja densidad, es igual al llamado factor de Boltzmann del potencial de par $v(r)$:

$$g^{(2)}(\mathbf{r}^2) \stackrel{\rho \rightarrow 0}{\approx} \exp[-\beta v(r)] \quad (1.35)$$

lo que sugiere la introducción de la siguiente definición de *potencial de fuerza media* $w^{(n)}$ para una densidad cualquiera ρ :

$$g^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \exp[-\beta w^{(n)}(\mathbf{r}^n)] \quad (1.36)$$

Para comprender el significado de dicho potencial $w^{(n)}(r)$, partimos de la siguiente expresión obtenida a partir de (1.36) y de la definición de $g^{(n)}(\mathbf{r}^n)$ en la colectividad canónica:

$$-\nabla_j w^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\int d\mathbf{r}^{N-n} (-\nabla_j V_N) \exp[-\beta V_N]}{\int d\mathbf{r}^{N-n} \exp[-\beta V_N]} \equiv \mathbf{f}_j^{(n)}(\mathbf{r}^n), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (1.37)$$

donde $-\nabla_j V_N$ es la fuerza que actúa sobre la partícula j para una configuración fija \mathbf{r}^N , y $\mathbf{f}_j^{(n)} = -\nabla_j w^{(n)}$ es por tanto la fuerza que actúa sobre la partícula j , promediada sobre todas las configuraciones de las $(N-n)$ partículas que no están en el subconjunto fijo $1, \dots, n$. De aquí que $w^{(n)}$ es el potencial que proporciona la fuerza media que actúa sobre la partícula j .

En el caso de dos partículas ($n = 2$), el potencial de par de fuerza media $w^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ depende de ρ , T , y contiene correlaciones de muchos cuerpos de forma implícita. Únicamente cuando la densidad es muy baja, las dos moléculas fijas y separadas por una distancia r , no sentirán la interacción con las $(N-2)$ partículas restantes y el potencial de fuerza media coincidirá con el potencial de par, en acuerdo con (1.35).

Por ejemplo, en un sistema formado por esferas duras de diámetro σ (ver figura 1.1)⁷, $v(r)$ es exactamente nulo para esferas que no se solapan, mientras que $w(r)$ presenta un pozo atractivo cerca del contacto y oscilaciones a distancias intermedias. Esta estructura propia de $w(r)$ o de $g(r)$, se amplifica al aumentar la densidad, e ilustra el orden de corto alcance de los líquidos, resultado de las restricciones producidas por el efecto del empaquetamiento de las partículas.

⁷El potencial de interacción de par $v(r)$, en el fluido de esferas duras de diámetro σ es:

$$v_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ 0 & (r \geq \sigma) \end{cases} \quad (1.38)$$

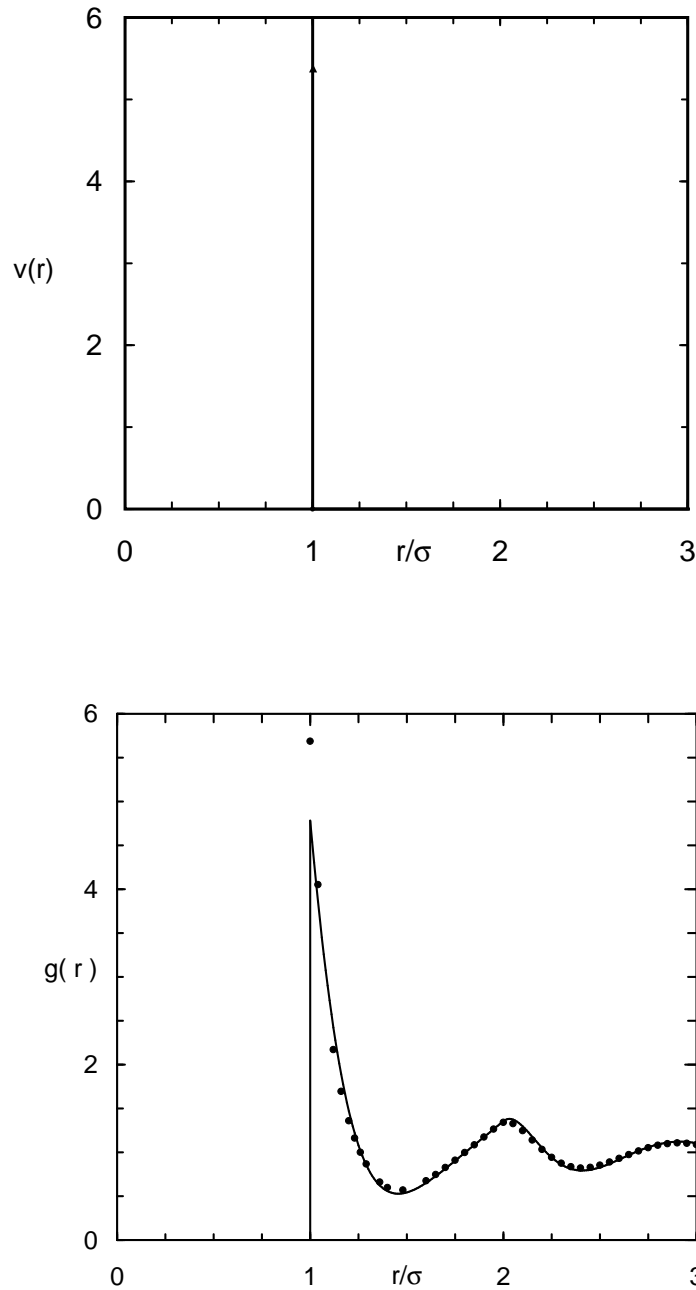


Figura 1.1: Potencial de par $v(r)$ y función de distribución radial $g(r)$, para un fluido de esferas duras de diámetro σ . La fracción de empaquetamiento es $\eta \equiv \pi\rho\sigma^3/6 = 0,49$ (ρ es la densidad). La línea continua para $g(r)$ corresponde a la solución de Verlet y Weis, y los puntos son los valores obtenidos por simulación de Montecarlo. Obsérvense las celdas de coordinación sucesivas, representadas por los máximos de la función de distribución radial, que desvelan el orden de corto alcance del fluido.

1.2.2.2. Función de correlación total

Obsérvese que cuando la distancia entre las partículas es mayor que el rango del potencial, la función de distribución de dos partículas $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se aproxima al límite de gas ideal, dando así cuenta de la pérdida de correlación entre las partículas:

- En la colectividad canónica:

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} 1 - \frac{1}{N} \quad (1.39)$$

- En la colectividad macrocanónica (y en el límite termodinámico de la canónica):

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \xrightarrow{r_{12} \rightarrow \infty} 1 \quad (1.40)$$

De aquí que resulte conveniente definir la *función de correlación* total:

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \quad (1.41)$$

1.3. Variables termodinámicas

Hemos apuntado que las funciones de distribución pueden utilizarse para calcular la ecuación de estado del fluido y otras propiedades termodinámicas. Y que para ello, en los fluidos simples, es suficiente conocer la función $g(r)$ y el potencial de interacción de par correspondiente. Revisamos a continuación las ecuaciones fundamentales que relacionan las magnitudes termodinámicas y la estructura $g(r)$, en los fluidos con energía de interacción tipo (1.32).

1.3.1. Energía libre de Helmholtz

La **energía libre de Helmholtz** por partícula $f = F/N$, está relacionada directamente con la función de partición de la colectividad canónica a través de la ecuación:

$$f(N, V, T) = -\frac{1}{N} k_B T \ln Q_N(V, T) \quad (1.42)$$

1.3.1.1. Contribución ideal

La factorización de la función de partición canónica (1.5), nos permite descomponer la energía libre de Helmholtz por partícula $f = F/N$, como suma de una contribución de gas ideal f^{id} más un término de exceso f^{ex} . Teniendo en cuenta la aproximación de Stirling⁸ y la función de partición del gas ideal (1.7):

$$f^{id} = \frac{1}{\beta} [\ln(\rho \Lambda^3) - 1] \quad (1.43)$$

1.3.1.2. Contribución de exceso

La componente de exceso de la energía libre f^{ex} se obtiene a partir de la integral de configuración, la cual depende de la energía potencial del sistema. Considerando el factor de exceso en la función de partición canónica:

$$f^{ex}(N, V, T) = -\frac{1}{N\beta} \ln \frac{Z_N(V, T)}{V^N} = -\frac{1}{N\beta} \ln \left[\frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} \right] \quad (1.44)$$

Podemos eliminar el logaritmo mediante un *proceso de carga* del potencial. Para ello escalamos linealmente la energía potencial con un parámetro α que varía de forma continua, desde $\alpha = 0$ hasta $\alpha = 1$, lo que equivale a introducir de forma progresiva la interacción entre las partículas según:

$$V_N(\mathbf{r}^N|\alpha) = \alpha V_N(\mathbf{r}^N), \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1.45)$$

de modo que las funciones de distribución, para cada potencial intermedio, dependerán paramétricamente de α . Si derivamos la energía libre de exceso por partícula con respecto a α :

$$\frac{\partial f^{ex}(N, V, T|\alpha)}{\partial \alpha} = \frac{1}{N} \frac{1}{Z_N(V, T|\alpha)} \int d\mathbf{r}^N V_N(\mathbf{r}^N) \exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N|\alpha)] \quad (1.46)$$

e integrando a continuación entre $\alpha = 0$ y $\alpha = 1$, tenemos que la componente de exceso de la energía libre, viene dada por el promedio de la energía potencial sobre la integral de la función densidad de probabilidad en el proceso de carga:

$$f^{ex}(N, V, T) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}^N V_N(\mathbf{r}^N) \int_0^1 d\alpha \frac{\exp[-\beta V_N(\mathbf{r}^N|\alpha)]}{Z_N(V, T|\alpha)} \quad (1.47)$$

⁸ $\ln N! \approx N \ln N - N + \ln(2\pi N)^{1/2}$.

Introduciendo el desarrollo de la energía potencial correspondiente a un sistema con interacciones de muchos cuerpos (1.34), obtendríamos una expresión de la energía libre formada por sucesivas contribuciones, en las que aparecen los distintos órdenes de la función de distribución que dependen del valor del parámetro de carga:

$$\begin{aligned} f^{ex}(N, V, T) &= \frac{\rho}{2!} \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r}_{12} g(\mathbf{r}_{12}|\alpha) v_2(\mathbf{r}_{12}) \\ &+ \frac{\rho^2}{3!} \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} g(r_{12}, r_{13}, r_{23}|\alpha) v_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) + \dots \end{aligned} \quad (1.48)$$

En el caso de que únicamente existan fuerzas de interacción de par, la integral paramétrica de la energía libre de exceso para los fluidos simples:

$$f^{ex}(N, V, T) = 2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 v(r) \int_0^1 d\alpha g(r|\alpha) \quad (1.49)$$

para la que existe una expresión funcional en el contexto de las Teorías de Ecuaciones Integrales.

1.3.1.3. La energía libre de Helmholtz como potencial termodinámico

La energía libre de Helmholtz es el potencial termodinámico⁹ en la colectividad canónica. De ella pueden obtenerse la energía interna por partícula, la presión y el potencial químico, por derivación termodinámica:

$$u = \left(\frac{\partial(\beta f)}{\partial\beta} \right)_{V,N} \quad (1.50)$$

$$p = - \left(\frac{\partial N f}{\partial V} \right)_{T,N} = \rho^2 \frac{\partial f}{\partial \rho} = - \frac{\partial f}{\partial v} \quad (1.51)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial N f}{\partial N} \right)_{V,T} = \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} + f = \frac{p}{\rho} + f \quad (1.52)$$

siendo $v = 1/\rho$ el volumen por partícula.

⁹En un sistema de N partículas, a temperatura T y volumen V constantes, la energía libre de Helmholtz es mínima.

De aquí que la energía interna por partícula, la presión y el potencial químico, puedan también separarse en una contribución ideal y un término de exceso:

$$u(\rho, T) = u^{id} + u^{ex}; \quad u^{id} = \frac{3}{2\beta} \quad (1.53)$$

$$p(\rho, T) = p^{id} + p^{ex}; \quad p^{id} = \frac{\rho}{\beta} \quad (1.54)$$

$$\mu(\rho, T) = \mu^{id} + \mu^{ex}; \quad \mu^{id} = \frac{1}{\beta} \ln(\rho \Lambda^3) \quad (1.55)$$

y el potencial químico reducido, una vez se conozcan la energía libre y la presión:

$$\beta\mu(\rho, T) = \ln \rho + \beta f^{ex}(\rho, T) + Z(\rho, T) + G(T) \quad (1.56)$$

donde $Z(\rho, T) = \beta p/\rho$ es el factor de compresibilidad y $G(T)$ es una función de la temperatura¹⁰.

1.3.2. *Energía interna y presión*

La energía interna (1.50) y la presión (1.51) pueden obtenerse a partir de la energía de Helmholtz. Partiendo de la función de partición canónica, plantearemos las ecuaciones que relacionan la energía y la presión con la estructura.

1.3.2.1. *Energía interna*

En términos de la función de partición canónica, podemos escribir:

$$u = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V, N} \quad (1.57)$$

y factorizando la función de partición canónica según (1.5), podemos separar las contribuciones cinética (ideal) y potencial (de exceso) de la energía interna por partícula:

$$u = \frac{3}{2\beta} - \frac{1}{N} \frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{1}{N} \langle V_N(\mathbf{r}^N) \rangle \quad (1.58)$$

Al promediar la energía potencial hemos de introducir el desarrollo del potencial en las sucesivas contribuciones de n cuerpos (1.34). Para un fluido homogéneo e isótropo,

¹⁰ $G(T)$ es constante a lo largo de una isoterma, y por tanto toma valores idénticos en fases que coexisten en equilibrio.

en el que las contribuciones al potencial dependen únicamente de las distancias relativas entre las partículas:

$$\langle V_N(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{1}{2!} \rho^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 v_2(r_{12}) g(r_{12}) + \frac{1}{3!} \rho^3 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 v_3(r_{123}) g^{(3)}(r_{123}) + \dots \quad (1.59)$$

tenemos que la energía interna por partícula:

$$\begin{aligned} u &= \frac{3}{2\beta} + 2\pi\rho \int dr_{12} v_2(r_{12}) g(r_{12}) r_{12}^2 \\ &+ \frac{(2\pi)^2}{3} \rho^2 \int dr_{12} dr_{13} dr_{23} v_3(r_{123}) g^{(3)}(r_{123}) r_{12}^2 r_{13}^2 r_{23}^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.60)$$

y en el caso de considerar únicamente potenciales de interacción de par se obtiene, tanto en la colectividad canónica como en la macrocanónica (Hansen y McDonald, 1986):

$$u = \frac{3}{2\beta} + 2\pi\rho \int_0^\infty dr v(r) g(r) r^2 \quad (1.61)$$

1.3.2.2. Presión

De la expresión de la presión (1.51) y la energía de Helmholtz por partícula (1.42), tenemos que la presión puede obtenerse a partir de la función de partición canónica:

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{T,N} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (1.62)$$

puesto que en Q_N , Z_N es el único factor de que depende del volumen a través de las posiciones de las partículas. Reescalando éstas con el volumen mediante el cambio de variable $\mathbf{r}_{ij} = V^{1/3} \mathbf{s}_{ij}$:

$$Z_N = \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} = V^N \int d\mathbf{s}^N e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} \quad (1.63)$$

De aquí la ecuación del virial — $V_N(\mathbf{r}^N)$ conserva la dependencia del volumen, a través de las posiciones de las partículas—:

$$\begin{aligned} p &= \frac{k_B T}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial V} = \rho k_B T + \frac{k_B T}{Z_N} V^N \int_0^1 d\mathbf{s}^N e^{-\beta V_N(\mathbf{r}^N)} \beta \frac{\partial V_N(\mathbf{r}^N)}{\partial V} \\ &= \rho k_B T - \left\langle \frac{\partial V_N(\mathbf{r}^N)}{\partial V} \right\rangle \end{aligned} \quad (1.64)$$

ecuación que indica que la presión de un fluido debida a interacciones entre las partículas, se obtiene evaluando el promedio térmico de la variación de la energía potencial con respecto al volumen o función del virial del sistema.

Si introducimos en la ecuación del virial la derivada del desarrollo de la energía potencial (1.34) para un fluido homogéneo e isotrópico en el que $r_{ij} = V^{1/3}s_{ij}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_N(\mathbf{r}^N)}{\partial V} &= \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \frac{1}{3V} r_{ij} \frac{\partial v_2(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} \frac{1}{3V} \left(r_{ij} \frac{\partial v_3(r_{ijk})}{\partial r_{ij}} + r_{ik} \frac{\partial v_3(r_{ijk})}{\partial r_{ik}} + r_{jk} \frac{\partial v_3(r_{ijk})}{\partial r_{jk}} \right) + \dots \end{aligned}$$

tenemos que la presión:

$$\begin{aligned} p &= k_B T \rho - \frac{1}{2! 3V} \rho^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 r_{12} \frac{\partial v_2(r_{12})}{\partial r_{12}} g(r_{12}) \\ &- \frac{1}{3! 3V} \rho^3 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \left(r_{12} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + r_{13} \frac{\partial}{\partial r_{13}} + r_{23} \frac{\partial}{\partial r_{23}} \right) v_3(r_{123}) g(r_{123}) + \dots \end{aligned} \quad (1.65)$$

y en caso de considerar únicamente fuerzas de interacción de par, el factor de compresibilidad¹¹:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{2}{3} \pi \beta \rho \int_0^\infty dr v'(r) g(r) r^3 \quad (1.66)$$

Es importante subrayar que para el fluido de esferas duras (HS), como para cualquier potencial de interacción de par discontinuo, la ecuación (1.66) ha de evaluarse con cierto cuidado debido a la discontinuidad. Una sencilla reorganización del integrando muestra que la presión viene dada directamente por el valor de la función de distribución radial en el punto de contacto entre las partículas (Hansen y McDonald, 1986):

$$\left(\frac{\beta p^{ex}}{\rho} \right)_{HS} = \frac{2}{3} \pi \rho \sigma^3 g(\sigma) \quad (1.67)$$

¹¹Si hacemos el desarrollo del virial de $g(r)$ y lo introducimos en la ecuación del virial para interacciones de dos cuerpos, truncarla en el término de segundo orden equivale a sustituir la función de distribución por el límite a bajas densidades. Pero la ecuación de estado del virial converge muy mal a altas densidades y en la fase líquida es necesario introducir alguna aproximación para los términos de mayor orden en ρ .

1.3.2.3. Integración termodinámica

Una vez calculadas la energía interna y la presión a partir de las funciones de distribución, podemos calcular la energía libre mediante las relaciones termodinámicas (1.50) y (1.51). Las expresiones así obtenidas nos servirán para comprobar la validez de los resultados obtenidos por (1.60) y (1.65).

- Cálculo de la energía libre en una isoterma supercrítica o en fase gaseosa.

Podemos calcular, a partir de (1.51):

$$\beta f^{ex}(\rho, T) = \int_0^\rho d\rho \frac{Z(\rho, T) - 1}{\rho} \quad (1.68)$$

para lo que necesitaremos extrapolar el valor de $(Z(\rho, T) - 1)/\rho$ en $\rho \rightarrow 0$.

- Cálculo de la energía libre en la fase líquida.

En algunos casos, las teorías de las funciones de distribución no tienen solución en la región de coexistencia, reflejando así el hecho de que los estados en esta región están fuera del equilibrio. Por ello, para alcanzar la fase líquida en estos casos hemos de seguir un procedimiento más elaborado.

1. Integrar una isoterma supercrítica T_1 mediante (1.68), hasta una densidad de referencia ρ_1 para obtener $\beta f^{ex}(T_1, \rho_1)$.
2. Integrar la isocora ρ_1 para obtener la energía libre a la temperatura T en la que se estudiará el equilibrio. A partir de (1.50):

$$\beta f^{ex}(T, \rho_1) = \beta f^{ex}(T_1, \rho_1) - \int_{T_1}^T dT \frac{\beta u^{ex}(\rho_1, T)}{T} \quad (1.69)$$

3. Integrar en la isoterma T del equilibrio desde la densidad ρ_1 hasta ρ :

$$\beta f^{ex}(T, \rho) = \beta f^{ex}(T, \rho_1) - \int_{\rho_1}^\rho d\rho' \frac{Z(\rho', T) - 1}{\rho'} \quad (1.70)$$

1.3.3. Cálculo del diagrama de fases

Fijada la ley de fuerzas entre las partículas y las ecuaciones que relacionan el potencial con las funciones estructurales, se determinan las magnitudes termodinámicas.

Las condiciones de coexistencia o de equilibrio térmico, mecánico y químico, para dos fases fluidas I y II :

$$\begin{aligned} T_I &= T_{II} \\ p_I &= p_{II} \\ \mu_I &= \mu_{II} \end{aligned} \quad (1.71)$$

donde T_i , p_i y μ_i son la temperatura, presión y potencial químico de la fase $i = I, II$. Las curvas de coexistencia presión-volumen se obtienen, pues, igualando los potenciales químicos:

$$\mu_I(p, T) = \mu_{II}(p, T) \quad (1.72)$$

Las condiciones de estabilidad de fase pueden especificarse en términos del comportamiento de la energía libre de Helmholtz por partícula.

- Condición de estabilidad mecánica:

$$\chi_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[V \frac{\partial^2 Nf}{\partial V^2} \right]^{-1} > 0 \quad (1.73)$$

- Condición de estabilidad térmica:

$$C_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = -T \frac{\partial^2 Nf}{\partial T^2} > 0 \quad (1.74)$$

donde χ_T es el coeficiente de compresibilidad isoterma, C_V es la capacidad calorífica a volumen constante y $S(N, V, T)$ es la entropía.

En la representación de una isoterma típica de van der Waals (ver figura 1.2), los puntos de coeficiente de compresibilidad isoterma infinita corresponden al máximo y mínimo de la isoterma, y forman parte de la espinodal o curva de inestabilidad. La binodal o curva de coexistencia de fases se reconstruye, para cada temperatura, igualando el potencial químico y la presión de ambas fases, lo cual es equivalente a obtener la igualdad de las áreas encerradas en el bucle comprendido entre fases coexistentes, a través de la construcción de Maxwell (Tejero y Baus, 2000).

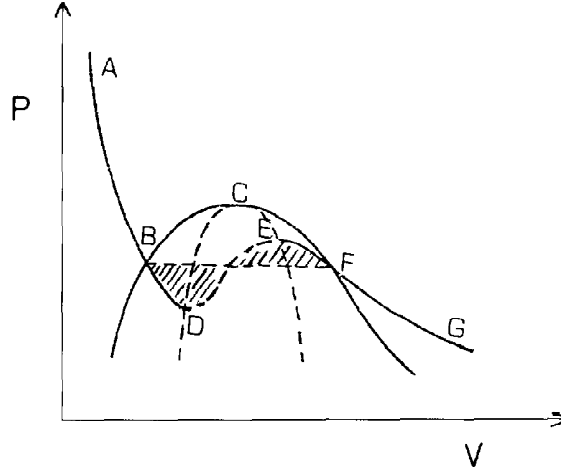


Figura 1.2: Isoterma de van der Waals (ABCDEFGG) en la que el área rayada indica la construcción de Maxwell. B y F son los puntos de coexistencia líquido-vapor cuya localización en el plano representa la *binodal*. D y E son puntos en los que $\chi_T = \infty$, cuya localización representa la *espinodal*. BD y EF son las porciones metaestables de la isoterma. DE corresponde a estados con inestabilidad mecánica. C es el punto crítico líquido-vapor.

1.3.3.1. Compresibilidad isoterma

El coeficiente de compresibilidad isoterma está relacionado con las fluctuaciones del número de partículas N en un sistema abierto (Hansen y McDonald, 1986):

$$\frac{\rho\chi_T}{\beta} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (1.75)$$

De la ecuación de normalización (1.22):

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho^{(1)}(\mathbf{r}_2)] = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (1.76)$$

que en el caso de que el sistema sea homogéneo:

$$1 + \rho \int d\mathbf{r} [g(\mathbf{r}) - 1] = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (1.77)$$

Esta ecuación, junto con (1.75), conduce a la **ecuación de la compresibilidad**

para un sistema homogéneo¹²:

$$\frac{\rho\chi_T}{\beta} = 1 + \rho \int d\mathbf{r} h(r; \rho, T) = 1 + \rho \tilde{h}(0; \rho, T) \quad (1.78)$$

donde $\tilde{h}(k; \rho, T)$ es la transformada de Fourier de $h(r; \rho, T)$. Hemos especificado la dependencia en (ρ, T) de la función de correlación, para subrayar el hecho de que el fluido se encuentra en equilibrio con el exterior a temperatura T y potencial químico $\mu(\rho, T)$.

1.4. Teorías de las funciones de distribución

Una vez fijada la ley de fuerzas entre las partículas, existen una serie de ecuaciones que relacionan el potencial con las funciones estructurales y en particular con la función de correlación. Por otro lado, una vez conocida $g(r)$ en un fluido de energía potencial tipo (1.32), las variables termodinámicas quedan perfectamente determinadas a través de (1.61), (1.66) y (1.78). En esta sección revisaremos los métodos teóricos utilizados para el cálculo de la función de distribución $g(r)$ originada por un potencial de par $v(r)$.

1.4.1. Estructura de los fluidos y ecuación Ornstein-Zernike

En un fluido en el que conocemos la función de correlación $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ de dos partículas situadas en \mathbf{r} y \mathbf{r}' , podemos definir formalmente la *función de correlación directa* $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, o simplemente $c(r)$ si el fluido es homogéneo e isótropo, mediante la llamada **ecuación de Ornstein-Zernike** (OZ):

$$h(r; \rho, T) = c(r; \rho, T) + \rho \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho, T) h(r'; \rho, T) \quad (1.79)$$

Haciendo la transformada de Fourier de la ecuación OZ, y con la ecuación de la compresibilidad (1.78), se obtiene:

$$\rho \tilde{c}(0; \rho, T) = \int d\mathbf{r} c(r; \rho, T) = 1 - \frac{\beta}{\rho\chi_T} \quad (1.80)$$

¹²La ecuación (1.78), que depende únicamente de la función de distribución de dos partículas, no se limita a ser válida para los sistemas con energía de interacción aditiva de par.

donde se observa que $c(r; \rho, T)$, a diferencia de $h(r; \rho, T)$, es una función de corto alcance aun en el punto crítico, en el que el coeficiente de compresibilidad isoterma diverge.

El significado de la función de correlación directa puede ser fácilmente ilustrado sustituyendo iterativamente $h(r'; \rho, T)$ en (1.79). Se obtienen una serie de convoluciones

$$\begin{aligned} h(r; \rho, T) &= c(r; \rho, T) + \rho \int d\mathbf{r}' c(r'; \rho, T) \\ &+ \rho^2 \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho, T) c(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|; \rho, T) c(r''; \rho, T) + \dots \end{aligned} \quad (1.81)$$

de modo que la estructura de esta expresión muestra que la ecuación OZ describe la función de correlación total de dos partículas como la suma de varias contribuciones: la primera coincide con la correlación *directa* $c(r)$, y el resto da cuenta de las correlaciones indirectas a través de convoluciones de la propia $c(r)$ sobre el resto de las partículas. En este sentido, es razonable suponer que el rango de $c(r)$ sea comparable con el del potencial de par y que, debido a los efectos de la correlación indirecta, $h(r)$ sea de alcance mayor que $c(r)$ ¹³.

1.4.2. Ecuación de cierre: Teorías de Ecuaciones Integrales

Las funciones que describen la estructura del fluido — $c(r)$, $h(r)$ y por tanto $g(r)$ — son susceptibles de un análisis sistemático en términos de integrales de configuración sobre grupos de partículas. Dichas integrales de configuración pueden representarse mediante *desarrollos en diagramas* (Hansen y McDonald, 1986). De estos desarrollos se puede obtener una relación básica entre las funciones de correlación y el potencial de interacción $v(r)$:

$$g(r) = e^{-\beta v(r) + h(r) - c(r) + B(r)} \quad (1.82)$$

donde la llamada *función puente* $B(r)$ es una suma infinita de convoluciones, en orden creciente, de funciones de correlación y funciones del potencial. Se han desarrollado numerosas técnicas y procedimientos de simulación para tratar de calcular la función puente $B(r)$ para distintos modelos de fluidos; en general, no siendo posible determinar

¹³El argumento respecto a los rangos relativos de $c(r)$ y $h(r)$ no es aplicable a los fluidos iónicos. En ellos el efecto del apantallamiento hace que $h(r)$ decaiga exponencialmente, mientras que $c(r)$ mantiene el rango del potencial y por tanto decae como r^{-1} .

su valor exacto, la ecuación (1.82) puede de hecho ser considerada como una definición de $B(r)$.

Aunque las ecuaciones OZ y la ecuación (1.82) son dos ecuaciones exactas, contienen tres funciones desconocidas: $h(r)$, $c(r)$ y $B(r)$. Las **Teorías de Ecuaciones Integrales** o IETs (del inglés, Integration Equation Theories) introducen las *relaciones de cierre*, aproximaciones de la ecuación (1.82) que equivalen a establecer una aproximación para la función $B(r)$ ¹⁴. De este modo la ecuación OZ, junto con una relación de cierre, proporcionarán un sistema de ecuaciones completo para la determinación aproximada de $h(r)$ y $c(r)$.

Las IETs presentan una serie de propiedades que las convierten en una herramienta útil para el estudio del fluido.

- En los casos en los que la solución de la ecuación integral pueda obtenerse de forma analítica, ésta no quedará condicionada a que el sistema sea finito, como ocurriría en los métodos de simulación. Sin embargo, lo normal es que puedan resolverse únicamente mediante procedimientos numéricos, en los que se requiere menos tiempo computacional que en simulación.
- La extensión de los intervalos espaciales requeridos para la resolución numérica de las IETs, si bien es necesariamente finita, siempre será mayor que la de los recintos de simulación típicos. El uso de dichos recintos entra en conflicto con la descripción de las fluctuaciones críticas de largo alcance y los algoritmos para su solución tienden a ser inestables en la proximidad de la frontera de estabilidad de fase.
- Otra ventaja de las IETs es que no presentan los problemas de muestreo del espacio de fases que sí presentan los métodos de simulación en fases muy diluidas, así como en los sistemas en los que, debido a la naturaleza del potencial de interacción, se puede caer en mínimos de energía secundarios causando problemas de ergodicidad para los tiempos computacionales empleados¹⁵.

¹⁴Esto es posible porque la función $B(r)$ es de corto alcance y relativamente insensible a la forma del potencial.

¹⁵Tales problemas aparecen en la simulación de las disoluciones coloidales cargadas y las micelas.

1.4.2.1. Aproximación de Percus–Yevick (PY)

Puesto que la función de correlación directa se introdujo para representar la correlación entre dos partículas en un sistema que contiene otras $N - 2$ partículas, es razonable escribir:

$$c(r) = g(r) - g_{indirecta}(r) \quad (1.83)$$

donde $g(r) = \exp[-\beta w(r)]$, siendo $w(r)$ el potencial de fuerza media, y $g_{indirecta}(r)$ es la función de distribución radial sin incluir la interacción directa $v(r)$.

Por tanto, la ecuación de cierre de PY, introduce la siguiente aproximación para la función de correlación directa $c(r)$:

$$c_{PY}(r) \equiv \exp[-\beta w(r)] - \exp\{-\beta[w(r) - v(r)]\} = g(r) [1 - e^{\beta v(r)}] \quad (1.84)$$

que representa una función de correlación directa de corto alcance. En general, se ha comprobado que esta aproximación produce mejores resultados en potenciales de corto alcance.

La aproximación que (1.84) introduce para la función puente $B(r)$:

$$B_{PY}(r) \equiv -[g(r) - c(r)] + 1 + \ln[g(r) - c(r)] \quad (1.85)$$

El fluido de esferas duras puede resolverse analíticamente en esta aproximación, proporcionando expresiones inconsistentes para la presión obtenida mediante las ecuaciones del virial, $(Z_{HS})_V^{PY}$, y de la compresibilidad, $(Z_{HS})_c^{PY}$. Por otro lado, la expresión obtenida por Carnahan y Starling para el factor de compresibilidad, puede obtenerse mediante una combinación lineal de los factores de compresibilidad obtenidos por sendas ecuaciones (Hansen y McDonald, 1986):

$$(Z_{HS})_{CS} = \frac{1}{3} (Z_{HS})_V^{PY} + \frac{2}{3} (Z_{HS})_c^{PY} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (1.86)$$

donde $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ es la fracción de empaquetamiento del sistema de esferas duras de diámetro σ y densidad ρ . Siempre que tengamos necesidad de calcular la termodinámica del fluido de esferas duras, utilizaremos el factor de compresibilidad de Carnahan y Starling, que reproduce fielmente los resultados de la simulación de Montecarlo.

1.4.2.2. Aproximación HNC

La aproximación HNC (del inglés, Hypernetted-Chain) se obtiene introduciendo los primeros términos del desarrollo de $g_{indirecta}(r) = e^{-\beta[w(r)-v(r)]}$ en (1.83):

$$c_{HNC}(r) \equiv g(r) - 1 + \beta[w(r) - v(r)] \quad (1.87)$$

de donde la expresión aproximada de la función de distribución radial $g(r) = e^{-\beta w(r)}$:

$$g_{HNC}(r) \equiv e^{-\beta v(r) + h(r) - c(r)} \quad (1.88)$$

La aproximación que introduce HNC para la función de correlación directa $c(r)$ es, como en el caso de PY, de corto alcance. Se puede comprobar que se obtiene sumando un número mayor de integrales de configuración que en PY. Sin embargo, aunque los resultados para HNC en potenciales de largo alcance —por ejemplo para las interacciones de Coulomb— son más precisos que para PY, no es así para los de corto alcance, como es el caso del fluido de esferas duras.

La ecuación (1.88) introduce el valor aproximado para la función puente $B(r)$:

$$B_{HNC}(r) \equiv 0 \quad (1.89)$$

La ecuación HNC en fluidos simples, a diferencia de la PY, ha de ser siempre resuelta numéricamente. La estrategia numérica resultará crucial en la rapidez de la convergencia de la solución (ver Apéndice A).

Una vez conocida $g_{HNC}(r)$ y la $c_{HNC}(r)$, se puede hacer uso de una expresión cerrada y directa para la energía libre de exceso (Lado, 1982):

$$\begin{aligned} \beta f_{HNC}^{ex}(\rho, T) = & -\frac{1}{2\rho} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \rho^2 \tilde{h} \left[\frac{\tilde{h}}{2} - (\tilde{h} - \tilde{c}) \right] + \ln [1 + \rho \tilde{h}] - \rho \tilde{h} \right\} \\ & + \frac{1}{2} (\beta / \rho \chi_T - 1) \end{aligned} \quad (1.90)$$

donde ρ es la densidad, T la temperatura, \tilde{c} y \tilde{h} las transformadas de Fourier de $c(r)$ y $h(r)$, y χ_T el coeficiente de compresibilidad isoterma, relacionado con la función de correlación a través de la ecuación de la compresibilidad (1.78).

1.4.2.3. Aproximación RHNC

La aproximación RHNC (del inglés, Reference Hypernetted-Chain) es una generalización de la aproximación HNC. Partiremos de un fluido de referencia, caracterizado por un potencial de interacción de par de corto alcance $v_0(r)$, cuya función de distribución radial $g_0(r)$ se conoce previamente o en su defecto se calcula con precisión aceptable. De este modo el potencial de interacción del sistema se puede entonces escribir como la suma del potencial de referencia más una pequeña perturbación:

$$v(r) = v_0(r) + \Delta v(r) \quad (1.91)$$

y dicha perturbación se traslada a las funciones de correlación, de modo que las propiedades estructurales del fluido de referencia —para el que las funciones de correlación directa y total son $c_0(r)$ y $h_0(r)$ — se reproducirán en el límite de perturbaciones despreciables:

$$c(r) = c_0(r) + \Delta c(r) \quad (1.92)$$

$$h(r) = h_0(r) + \Delta h(r) \quad (1.93)$$

La aproximación RHNC introducida para $c(r)$, en términos de la función serie definida por $s(r) \equiv h(r) - c(r)$:

$$c_{RHNC}(r) \equiv g_0(r)e^{\Delta s(r) - \beta \Delta v(r)} - s(r) - 1 \quad (1.94)$$

que equivale a definir una relación de cierre en la que la función puente se aproxima por la del potencial de referencia $B_0(r; \rho, T)$:

$$g_{RHNC}(r) \equiv e^{-\beta v(r) + h(r) - c(r) + B_0(r)} \quad (1.95)$$

El *principio de universalidad de la función puente* (Rosenfeld y Ashcroft, 1979) establece que, en un sistema con una cierta geometría molecular, $B(r)$ es esencialmente la misma para cualquier potencial. Así pues, para una misma función puente, es posible tomar el potencial de referencia $v_0(r)$ como una función que dependa de algunos parámetros, de manera que el valor final de éstos minimice el valor aproximado de la energía libre, (condición de optimización de Lado *et. al.* (1983), ver Apéndice B). En los fluidos simples, el sistema de referencia más adecuado es el modelo de esferas duras con

diámetro ajustable σ . En el fluido de esferas duras, existen expresiones parametrizadas muy precisas para la función puente gracias a la existencia de solución analítica en la aproximación de Percus–Yevick, a los numerosos resultados obtenidos en simulación, y a la sencillez y validez, en un amplio rango de densidades, de su ecuación de estado.

La energía libre de exceso puede también calcularse una vez resuelta la estructura, mediante la expresión aproximada (Lado, 1982b):

$$f_{RHNC}^{ex} = f_{HNC}^{ex} - f_{HNC0}^{ex} - f_0^{ex} \quad (1.96)$$

donde f_{HNC}^{ex} y f_{HNC0}^{ex} son la energía libre de exceso por partícula HNC calculada según (1.90) del sistema de potencial de par $v(r)$ y del sistema de referencia respectivamente, y f_0^{ex} es la energía libre exacta de exceso por partícula para el sistema de referencia¹⁶.

1.4.2.4. Función de distribución radial y coeficientes del virial

Del análisis de $g(r)$ en términos de integrales de configuración sobre grupos de partículas y la representación de éstas en diagramas, se observa que para un sistema homogéneo puede escribirse el desarrollo en serie de potencias de la densidad (Hansen y McDonald, 1986):

$$g(r; \rho, T) = g_0(r; T) + \rho g_1(r; T) + \rho^2 g_2(r; T) + \dots \quad (1.98)$$

donde hemos escrito la dependencia explícita en ρ y T de la función de distribución radial. Si introducimos (1.98) en la ecuación de la presión del virial (1.66), obtenemos el conocido desarrollo del virial:

$$\frac{\beta p}{\rho} = \sum_{n=0}^{\infty} B_{n+1}(T) \rho^n \quad (1.99)$$

¹⁶En el caso de que el sistema de referencia sea un fluido de esferas duras, la energía libre de exceso por partícula, que hemos denotado como f_0^{ex} en (1.96), puede calcularse a partir de la ecuación de estado de Carnahan–Starling (1.86):

$$\beta f_{HS}^{ex} = \int_0^\eta d\eta' \frac{Z_{HS}(\eta') - 1}{\eta'} = \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2} \quad (1.97)$$

y podemos entonces calcular los llamados *coeficientes del virial* B_n a través de los coeficientes del desarrollo de $g(r)$ (McQuarrie, 1973):

$$B_{j+2}(T) = -\frac{2\pi}{3k_B T} \int_0^\infty dr v'(r) g_j(r, T) r^3 \quad (1.100)$$

Se sabe además que dichos B_n , vienen dados por la expresión (McQuarrie, 1973):

$$B_{j+1} = \frac{-j}{j+1} b_j; \quad b_j = \frac{1}{j!V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{j+1} S'_{1,2,\dots,j+1} \quad (1.101)$$

siendo $S'_{1,2,\dots,j+1}$ la suma de los productos de las funciones de Mayer¹⁷:

$$f_{ij} = f(r_{ij}) = e^{-\beta v(r_{ij})} - 1 \quad (1.102)$$

de modo que dichos productos conecten todas las partículas $1, 2, \dots, j+1$, y al suprimir cualquiera de éstas partículas junto con sus conexiones, las restantes sigan todas conectadas (*diagramas estrella o doblemente conexos* (Hoover y DeRocco, 1962)).

La comparación de los coeficientes del virial obtenidos por (1.100)-(1.101), es un modo útil para verificar la bondad de una aproximación de la función $g(r)$. En este sentido, tanto PY como HNC reproducen adecuadamente el segundo y tercer coeficientes del virial.

1.4.3. El problema de la consistencia termodinámica

Dado que las ecuaciones integrales proporcionan relaciones de cierre que son sólo aproximadas, las funciones de estructura que se obtienen a partir de aquellas, proporcionarán magnitudes termodinámicas también aproximadas. Esto hace que no se satisfagan ecuaciones que, en el caso de tratarse de magnitudes termodinámicas exactas, deberían cumplirse. Se dice entonces que la ecuación integral es termodinámicamente inconsistente.

Una propiedad interesante de la HNC es que es totalmente consistente en la energía interna y en la presión del virial (Morita, 1960; Morita y Hiroike, 1960). Esto significa que los resultados obtenidos mediante las ecuaciones de la energía interna (1.61) y

¹⁷Las funciones de Mayer tienden rápidamente a cero para todos los potenciales de corto alcance, lo que simplifica enormemente el cálculo de dichas integrales.

de la presión (1.66), son idénticos a los obtenidos por derivación termodinámica de la energía libre de Helmholtz f_{HNC} . Sin embargo la presión obtenida por la ecuación de la compresibilidad (1.78) es inconsistente (Schlijper *et. al.*, 1993).

Respecto a la RHNC, la consistencia en la energía libre y la presión resultan en principio sólo aproximadas. Sin embargo, en esta aproximación, puede forzarse la consistencia a costa de fijar los parámetros de los que depende la función puente del sistema de referencia. De hecho el interés físico de la condición de optimización de Lado *et. al.* (1983) para el potencial de referencia $v_0(r)$, se pone de manifiesto al comprobar que la inconsistencia termodinámica en la energía interna y la presión de la aproximación RHNC (Lado, 1973) desaparece (Lado, 1982c). En lo que respecta a la ecuación de la compresibilidad, la inconsistencia no se elimina por completo pero se reduce considerablemente.

En un fluido simple con energía potencial tipo (1.32) hemos visto que, conocida la función de distribución radial $g(r)$ para el potencial de interacción de par $v(r)$, pueden calcularse la energía libre, la energía interna, la presión y la compresibilidad según (1.49), (1.61), (1.66) y (1.78). De aquí que el factor de compresibilidad Z pueda calcularse por tres caminos diferentes. Distinguiremos los resultados correspondientes mediante un subíndice: C (si se obtiene de la ecuación de la compresibilidad), V (de la ecuación del virial), E (de la ecuación de la energía):

- Directamente de la *ecuación del virial* :

$$(Z)_V = 1 - \frac{2}{3}\pi\beta\rho \int_0^\infty dr v'(r)g(r)r^3 \quad (1.103)$$

- Por integración en ρ de la *ecuación de la compresibilidad* (1.78) a lo largo de una isoterma:

$$1 + \rho\tilde{h}(0; \rho, T) = \left[\left(\frac{\partial\beta p}{\partial\rho} \right)_T \right]^{-1} \Rightarrow (Z)_C = \frac{1}{\rho} \int \left[1 + \rho\tilde{h}(0; \rho, T) \right]^{-1} d\rho \quad (1.104)$$

- Por derivación isoterma de la energía libre de Helmholtz, previamente obtenida mediante integración de la *energía interna* en β , a lo largo de una isocora:

$$u = \left[\frac{\partial\beta f}{\partial\beta} \right]_{V,N} \Rightarrow (Z)_E = 1 + \rho \left(\frac{\partial\beta f}{\partial\rho} \right)_{T,N} \quad (1.105)$$

La ecuación integral que proporciona la función $g(r)$ resultaría ser termodinámicamente consistente si cumpliera que:

$$(Z)_V = (Z)_C = (Z)_E \quad (1.106)$$

Para comprobar su grado de consistencia en las ecuaciones de la energía y del virial, se calcula directamente el funcional de la energía libre que proporcionan las correspondientes funciones de distribución cuando esto es posible, y se compara con la obtenida por integración termodinámica a partir de (1.103) y (1.105).

1.5. Teorías Perturbativas Termodinámicas

Los factores que determinan la estructura de los fluidos simples están fundamentalmente asociados, especialmente a alta densidad, al empaquetamiento de las partículas (Hansen y McDonald, 1986). Este hecho sugiere la descomposición del potencial de par en la superposición de una parte repulsiva de corto alcance, más una parte atractiva y suave de largo alcance. La parte atractiva del potencial únicamente proporcionará un potencial de fondo uniforme, que hace posible la energía de cohesión pero que apenas afectará a la estructura¹⁸. Esta descomposición abre el camino para un tratamiento perturbativo del potencial de par $v(r)$, en el que se tratará la parte repulsiva como potencial de referencia, y la parte atractiva como perturbación.

En lo que respecta al potencial de referencia $v_0(r)$, han de ser conocidas con precisión la energía libre de Helmholtz F_0 , o la función de distribución radial $g_0(r)$. La estructura y termodinámica del fluido problema, se obtendrán a partir de expresiones para las que únicamente es preciso conocer el potencial de perturbación y la función de distribución del potencial de referencia.

1.5.1. Integración termodinámica

Considérese la familia de potenciales de par:

$$v(r|\lambda) = v_0(r) + \lambda (v(r) - v_0(r)) \quad (1.107)$$

¹⁸Esta es la aproximación esencial en las teorías de campo medio, en las que se considera $g(r) = 1$ fuera del interior de la partícula.

que depende del parámetro de acoplamiento λ ($0 \leq \lambda \leq 1$), el cual “conecta” de forma continua el potencial de referencia y el potencial problema:

$$\begin{aligned} v(r|0) &= v_0(r) \\ v(r|1) &= v(r) \end{aligned}$$

La energía potencial del sistema de N partículas que interactúan mediante el potencial (1.107) y la energía de perturbación son, respectivamente:

$$\begin{aligned} V_N(\lambda) &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v(r|\lambda) \\ V_A &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N v_A(r) \end{aligned} \quad (1.108)$$

donde $v_A(r) = v(r) - v_0(r)$ es la parte atractiva del potencial de par. De la definición de la energía de Helmholtz para la familia de hamiltonianos $H(\lambda)$ obtenidos de (1.107), puede obtenerse la energía libre de Helmholtz por integración termodinámica:

$$F(\lambda) = F_0 + \int_0^\lambda d\lambda \left\langle \frac{\partial V_N(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (1.109)$$

donde F_0 es la energía libre del sistema de referencia, y $\langle \rangle_\lambda$ denota el promedio en la colectividad canónica.

1.5.2. Desarrollo a alta temperatura

Haciendo un desarrollo de potencias en la temperatura inversa, puede medirse el efecto del potencial de perturbación $v_A(r)$ sobre las variables termodinámicas del sistema con potencial de interacción de par $v(r)$ ¹⁹: es el llamado *desarrollo a alta temperatura* (Hansen y McDonald, 1986) debido a Zwanzig (1954).

El desarrollo a alta temperatura para la energía libre del sistema de potencial de par $v(r)$, se obtiene haciendo el desarrollo de Taylor del promedio de la colectividad alrededor del valor $\lambda = 0$ (esto es, del sistema de referencia). Puede mostrarse (Hansen

¹⁹Asumiremos que se trata de interacciones de par, pero en principio no hay dificultad alguna en extender el tratamiento perturbativo al caso que incluya fuerzas de tres y más cuerpos.

y McDonald, 1986) que cada término corresponde a un promedio estadístico de la energía potencial de la perturbación sobre la colectividad del sistema de referencia, con lo que la serie de Taylor en β obtenida es:

$$F = F_0 + \langle V_A \rangle_{\lambda=0} - \frac{\beta}{2} \{ \langle V_A^2 \rangle_{\lambda=0} - \langle V_A \rangle_{\lambda=0}^2 \} + \vartheta(\beta^2) \quad (1.110)$$

La energía libre de exceso por partícula, si truncamos la serie en el término de primer orden:

$$f^{ex(1)} = \frac{1}{2N} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_A(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{2} \rho \int d\mathbf{r} g_0(r) v_A(r) \quad (1.111)$$

donde $\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $g_0(r)$ denotan la función de densidad de dos partículas y la función de distribución radial del sistema de referencia, y donde se observa que **la estructura del fluido no queda afectada por la perturbación**. Una aproximación de este tipo queda en principio justificada en el caso en el que $\beta\epsilon \ll 1$, siendo ϵ la escala de la energía de perturbación: ello dependerá del estado termodinámico, de la forma del potencial, y de la descomposición de éste en los términos perturbativo y de referencia. El hecho de que los términos de orden superior se determinen mediante fluctuaciones de la energía de perturbación, sugiere que serán pequeños respecto al término de primer orden cuando el potencial de perturbación sea una función suave de la distancia entre partículas.

A diferencia del término de primer orden, un cálculo del término de orden n -ésimo requiere todos los órdenes hasta el $2n$ -ésimo de las funciones de distribución del sistema de referencia (Hansen y McDonald, 1986). Por tanto, en el caso de que fueran necesarios términos de orden superior al primero, aumentaría enormemente la complejidad del desarrollo.

1.5.3. Teoría de van der Waals

De la expresión (1.109) y de la familia de potenciales (1.107) se obtiene la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov (Tejero y Baus, 2000):

$$F \leq F_0 + \langle V_A \rangle_0 \quad (1.112)$$

donde $\langle \rangle_0$ representa el promedio sobre la colectividad canónica del sistema de referencia. Una importante aplicación de la teoría termodinámica de perturbaciones es la

teoría de van der Waals (vdW). La aproximación vdW generalizada, para el cálculo de la energía libre, se basa en tres presupuestos (Daanoun *et. al.*, 1994):

1. La energía libre de Helmholtz por partícula se estima como el valor máximo en la desigualdad de Gibbs-Bogoliubov (Tejero y Baus, 2000):

$$f \approx f_0 + \frac{1}{2N} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) v_A(r_{12}) \quad (1.113)$$

donde f_0 es la energía libre por partícula del sistema de referencia de potencial de par $v_0(r)$ —parte repulsiva del potencial de par $v(r)$ —, $\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es la densidad del par de dicho sistema de referencia y $v_A(r)$ es la parte atractiva de $v(r)$.

2. Se trata de una aproximación de campo medio, esto es, se desprecian las correlaciones dentro del alcance de atracción de $v_A(r)$, en el que:

$$\rho_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_0^{(1)}(\mathbf{r}_2) \quad (1.114)$$

donde $\rho_0^{(1)}(\mathbf{r})$ es la función densidad de una partícula para el sistema de referencia.

3. El potencial de par de referencia es el de un fluido de esferas duras de diámetro σ (1.38). De aquí que la aproximación de vdW a la energía libre por partícula, se puede escribir como la suma de la energía libre del fluido de esferas duras más la energía de cohesión debida a las atracciones:

$$f_{vdW} \approx f_{HS} + \frac{1}{2N} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho_{HS}(\mathbf{r}_1) \rho_{HS}(\mathbf{r}_2) v_A(r_{12}) \quad (1.115)$$

En la *aproximación de volumen libre*, el valor de la energía libre para un fluido de esferas duras HS se puede aproximar por la de un gas ideal (1.43) en la que el volumen se sustituye por el volumen $V_f \leq V - Nv_{HS}$, accesible a las N esferas duras de volumen $v_{HS} = \pi\sigma^3/6$:

$$\begin{aligned} f_{HS}(N, V, T) \approx f^{id}(N, V_f, T) &= f^{id}(N, V, T) - \frac{1}{\beta} \ln \frac{V_f}{V} \\ &= f^{id}(N, V, T) - \frac{1}{\beta} \ln \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \end{aligned} \quad (1.116)$$

donde ρ_0 representa una densidad máxima, que a su vez está acotada por la densidad de máximo empaquetamiento del sólido cúbico centrado en las caras, la estructura cristalina más compacta: $\rho < \rho_0 < \sqrt{2}/\sigma^3$.

De este modo, puesto que para una fase fluida uniforme la función densidad es una constante $\rho \equiv \rho_{HS}(\mathbf{r})$, la energía libre por partícula del fluido en el límite termodinámico:

$$f_{vdW}(\rho, T) = f_{HS}(\rho, T) + \Delta f(\rho, T) \quad (1.117)$$

siendo:

$$f_{HS}(\rho, T) = \frac{1}{\beta} [\ln \rho \Lambda^3 - 1] - \frac{1}{\beta} \left[\ln \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \right] \quad (1.118)$$

$$\Delta f(\rho, T) = \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} v_A(r) \quad (1.119)$$

Podemos escribir la energía libre de Helmholtz por partícula, separando la contribución ideal $f^{id}(\rho, T)$, en términos de la entropía y la energía de exceso por partícula $s(\rho, T)$ y $e(\rho, T)$:

$$f(\rho, T) = f^{id}(\rho, T) - T s(\rho, T) + e(\rho, T) \quad (1.120)$$

comprobándose que la aproximación vdW básicamente consiste en asociar la entropía de exceso por partícula totalmente a las repulsiones de un potencial de esferas duras —lo que conduce a la conocida expresión para la *entropía de exceso de una fase fluida*, mecánicamente estable únicamente hasta una densidad máxima ρ_0 , siendo $b = 1/\rho_0$ el covolumen— y la energía de exceso por partícula a las atracciones —que en la aproximación de campo medio es la conocida expresión de la *energía de cohesión*— (Coussaert y Baus, 1995):

$$s(\rho) = k_B \ln \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \quad (1.121)$$

$$e(\rho) = \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} v_A(r) \quad (1.122)$$

En los sistemas unicomponentes, la separación en dos fases fluidas por debajo de la temperatura crítica se atribuye a las atracciones entre los componentes, las cuales contrarrestan la pérdida de energía configuracional producida en la condensación.

1.6. Simulación de Montecarlo

Los métodos de simulación proporcionan resultados cuasiexperimentales a partir de modelos teóricos bien definidos; de ahí que permitan chequear los resultados obtenidos por las teorías aproximadas. Además, permiten obtener información acerca de

magnitudes de gran importancia teórica que no son directamente medibles en el laboratorio. Todo ello gracias a que, como veremos, es posible simular el comportamiento de un sistema macroscópico a partir de un modelo que contiene un número finito²⁰ de partículas N .

El método de Montecarlo estándar (MC) fue formulado en la colectividad canónica. Se trata de un método esencialmente probabilístico: al sistema de N partículas que interaccionan mediante un potencial conocido, se le asigna una configuración inicial arbitraria y a continuación se generan un conjunto de configuraciones por desplazamientos aleatorios. No todas las configuraciones que pueden generarse son aceptables: lo serán a condición de que asintóticamente se asegure un muestreo del espacio de configuración, de acuerdo con una densidad de probabilidad apropiada a la colectividad elegida. Tras la generación de un conjunto de configuraciones de las partículas del sistema²¹ distribuidas en el espacio de fases de acuerdo con una cierta densidad de probabilidad, se obtiene el promedio de una función de las coordenadas de las partículas como promedio sobre el conjunto de las configuraciones obtenidas. No intervienen, pues, los momentos de las partículas ni las escalas temporales, como tampoco influye el orden en el que aparecen las distintas configuraciones: a los resultados de MC se añadirán, a posteriori, las contribuciones ideales a la variable termodinámica correspondiente.

1.6.0.1. Simulación mediante modelos finitos

Se trata de emular sistemas macroscópicos, con las restricciones que impone la economía en tiempo computacional, como por ejemplo el que el sistema modelo sea pequeño. Aparecerán por ello una serie de inconvenientes que el propio método ha de solventar.

Un inconveniente que surge del uso de pequeñas muestras es, por ejemplo, el llamado **problema cuasiérgódico**: el sistema podría resultar “atrapado” en una pequeña región del espacio de fases, por lo que hay que estar atentos a dar el tiempo suficiente para que el sistema se equilibre antes de obtener resultados definitivos, y a lo largo del cálculo, monitorizar las propiedades para detectar las tendencias a largo plazo.

²⁰ N suele ser del orden de varios cientos de partículas y puede llegar hasta 10^9 .

²¹Normalmente es necesario generar del orden de un millón de configuraciones.

Para minimizar los efectos de superficie, de modo que el comportamiento pueda acercarse al de un sistema infinito, una solución es utilizar **condiciones de contorno periódicas**: una celda central de dimensiones lineales L , contiene a las N partículas y está rodeada de celdas que se repiten periódicamente como imágenes especulares de la primera. Se trata de celdas idénticas, cada una de las cuales contiene N partículas en las mismas posiciones relativas que la central. A la hora de elegir tanto el número de partículas N como la forma de las celdas, es conveniente hacerlo de modo que las condiciones de frontera periódicas generen una red perfecta apropiada al sistema que se está estudiando cuando las partículas de la celda central se ordenen (Ashcroft y Mermin, 1976).

Por otro lado, el tamaño finito de las celdas hace imposible el **estudio de ciertas fluctuaciones espaciales** de longitud de onda mayor que la de la celda L : la supresión de las fluctuaciones de larga longitud de onda en la densidad, hace que el estudio de los fenómenos críticos por simulación requieran el uso de métodos más sofisticados, como las técnicas de escalado en tamaño finito (Binder, 1981).

1.6.0.2. Potenciales de interacción

La única información de entrada en una simulación, además de los parámetros fijos y de las condiciones iniciales, es la forma de las interacciones entre las partículas.

Es común truncar la interacción a una distancia de corte $r_c \leq \frac{1}{2}L$. El efecto de las interacciones que se desprecian se incorpora, en el cálculo de las propiedades macroscópicas, mediante **correcciones de largo alcance**; éstas pueden ser significativas, especialmente en el cálculo de la presión. Al utilizar un radio de corte, la interacción de una partícula con el resto se realiza mediante el *convenio de imagen mínima*, según el cual cada partícula i de la celda central se asume que interactúa sólo con la imagen más próxima de otra partícula j .

Pero el uso de un radio de corte no resulta apropiado cuando las fuerzas entre las partículas son de muy largo alcance, como sucede con las interacciones electrostáticas. En ese caso aparecen sumas infinitas, al calcular la interacción de cada partícula no sólo con las partículas de la propia celda sino también de las vecinas. Para ello se emplea el método de las sumas de Ewald (Frenkel y Smit, 1996).

1.6.0.3. Cálculo de variables termodinámicas

Sin tratar de agotar todo lo que podría decirse acerca de la simulación en distintas colectividades, nos limitamos a hablar del método MC en la colectividad canónica.

Si se generan configuraciones aleatorias m del sistema, se puede obtener una estimación del promedio sobre la colectividad canónica de cualquier función de las coordenadas de las partículas $O(\mathbf{r}^N)$, como:

$$\langle O \rangle \approx \frac{\sum_m O(m) \exp[-\beta V_N(m)]}{\sum_m \exp[-\beta V_N(m)]} \quad (1.123)$$

donde $V_N(m)$ es la energía total de la configuración m . Sin embargo esta aproximación es muy poco eficiente, dado que (1.123) contiene configuraciones irrelevantes para el promedio. El problema puede ser resuelto utilizando un muestreo en el que las configuraciones se escojan aleatoriamente de una distribución no uniforme, de modo que las regiones del espacio de fases que más contribuyan al promedio, sean también las más frecuentes en el muestreo. Asignando un peso a cada configuración, que resulte ser la probabilidad de ser elegida y que en la colectividad canónica puede ser la propia distribución de Boltzmann:

$$\langle O \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_m O(m) \quad (1.124)$$

siendo M el número de configuraciones que se suman en (1.124), de modo que el cálculo de $\langle O \rangle$ se reduce a calcular una suma en la que los términos se encuentran distribuidos conforme a la densidad de probabilidad de la colectividad canónica. El problema de la simulación en la colectividad canónica se reduce entonces a la elaboración de un procedimiento para generar configuraciones de acuerdo con la distribución de Boltzmann. Para ello se empleará el siguiente algoritmo.

1.6.0.4. Algoritmo de Metrópolis

Se trata del algoritmo más utilizado para generar configuraciones distribuidas conforme a la densidad de probabilidad de cualquier colectividad (Allen y Tildesley, 1987). Partiendo de una configuración inicial m , y siendo $W(n)$ la función de peso para una configuración n cualquiera, seguimos el siguiente esquema:

- Se genera una nueva configuración de prueba n , próxima a la configuración m : esto equivale a hacer un desplazamiento aleatorio de una partícula del sistema, escogida al azar.
- Para cada configuración, se calcula el cociente $r_{mn} = \frac{W(n)}{W(m)}$:
 - Si $r_{mn} \geq 1$, se acepta el desplazamiento ($m + 1 = n$).
 - Si $r_{mn} < 1$, se genera un número aleatorio $0 \leq \eta \leq 1$:
 - Si $\eta < r_{mn}$, se acepta el desplazamiento ($m + 1 = n$).
 - Si $\eta > r_{mn}$, se rechaza el desplazamiento ($m + 1 = m$).
- Se vuelve al primer paso, partiendo de la configuración $m + 1$

De este modo la probabilidad de transición de la configuración m a la $m + 1$ es:

$$P_{m \rightarrow m+1} = \min(1, r_{m, m+1}) \quad (1.125)$$

y mediante la aplicación secuencial de este algoritmo, se produce una cadena de Markov, de modo que la configuración límite está distribuida conforme a la función de densidad de probabilidad en la colectividad elegida. En la colectividad canónica $W(m) = \exp[-\beta V_N(m)]$, de modo que el cociente r_{nm} es la exponencial de un cambio en la energía ΔE : si un intento de movimiento da lugar a un descenso de la energía, se acepta; si la energía en cambio aumenta, se acepta con una probabilidad $e^{-\Delta E/k_B T}$.

Capítulo 2

Polimorfismo líquido

2.1. Introducción

En este capítulo mostramos cómo la propia teoría de van der Waals predice, además de la transición vapor-líquido usual, la posible existencia de una segunda transición fluido-fluido cuando el alcance de las atracciones presenta una cierta dependencia no monótona en la densidad. Aun para atracciones de largo alcance, dicha transición líquido-líquido puede permanecer como termodinámicamente metaestable respecto a la transición fluido-sólido, de acuerdo con la transición L-L en sustancias puras estudiada por Poole *et. al.* (1997), Harrington *et. al.* (1997) y Mishima y Stanley (1998).

Una vez conocido un modelo de potencial de par efectivo compatible con la existencia de polimorfismo líquido, estudiaremos su diagrama de fases mediante distintas aproximaciones. Para comprobar de forma fehaciente la existencia de tal polimorfismo, utilizaremos un procedimiento de simulación especialmente diseñado para el tratamiento de potenciales dependientes de la densidad.

2.2. Modelo

La teoría vdW permite, a pesar de su simplicidad, una descripción cualitativamente correcta del diagrama de fases completo para una sustancia pura (Daanoun *et. al.*, 1994). Vamos a reconstruir un modelo en el que, en el marco de esta teoría, el potencial de par efectivo de una sustancia pura sea capaz de producir polimorfismo líquido.

2.2.1. Ecuación de estado

Con la intención de estimar la energía libre por partícula en la aproximación de vdW (1.115), separaremos el potencial de par en una contribución repulsiva de esferas duras $v_{HS}(r)$, más una perturbación atractiva $v_A(r)$. La parte atractiva será la que decida la forma de la energía de cohesión.

Dado que los sistemas que parecen presentar transición líquido-líquido presentan características anisótropas en el potencial de interacción, proponemos reemplazarlo, en primera aproximación, por un potencial promedio isótropo. Dicho potencial efectivo resultaría de promediar el potencial anisótropo sobre los grados de libertad angulares, con una función de correlación dependiente de la densidad. Esto conduciría al modelo de potencial dependiente de la densidad desarrollado por Tejero y Baus (1998).

En este modelo simplificado se desprecia la dependencia del potencial efectivo con la temperatura.

Al considerar que es la parte atractiva del potencial efectivo la que depende de la densidad, la energía de cohesión de la fase fluida (1.122) ha de sustituirse por:

$$e(\rho) = \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} v_A(r; \rho) \equiv \rho E(\rho) \quad (2.1)$$

en la que $E(\rho)$ contiene toda la dependencia en la densidad introducida por $v_A(r; \rho)$. Como veremos, el hecho de que $E(\rho)$ no sea constante, introducirá modificaciones profundas en la estructura del diagrama de fases.

Calcularemos la ecuación de estado para dicho potencial, a partir de la energía libre por partícula aproximada f_{vdw} , en la que todavía no hemos especificado la forma de la dependencia en la densidad introducida por $v_A(r; \rho)$ en $e(\rho)$:

$$f_{vdw} = \frac{1}{\beta} \left[\ln(\rho \Lambda^3) - 1 - \ln \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \right] + e(\rho) \quad (2.2)$$

de modo que por derivación de ésta, la presión:

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\rho_0 \rho}{\rho_0 - \rho} \right) + \rho^2 e'(\rho) \quad (2.3)$$

2.2.2. *Energía de cohesión*

Los puntos críticos se calculan, a partir de la ecuación de estado (2.3), imponiendo:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (2.4)$$

de modo que:

$$\begin{cases} k_B T_c \rho_0^2 = (\rho_0 - \rho_c)^2 a(\rho_c) \\ 2a(\rho_c) - (\rho_0 - \rho_c) a'(\rho_c) = 0 \end{cases} \quad (2.5)$$

donde p_c , ρ_c y β_c son la presión, la densidad y la temperatura inversa en el punto crítico, y donde hemos definido la función:

$$a(\rho) \equiv -\rho [2e'(\rho) + \rho e''(\rho)] \quad (2.6)$$

Las ecuaciones (2.5)-(2.6) pueden desvelar polimorfismo líquido bajo ciertas condiciones de la energía de cohesión (2.1). Comparemos con el caso clásico:

- Si $E(\rho) = E$ es constante, la forma de la función $a(\rho) = -2E\rho$ implica que el punto crítico vdW líquido-vapor estándar es la única solución para las ecuaciones (2.5):

$$\rho_c = \rho_0/3, \quad k_B T_c = -\frac{8e(\rho_0)}{27} \quad (2.7)$$

- Si $E(\rho)$ no es constante, puede encontrarse más de una solución en (2.5).

Con la intención de encontrar la energía de cohesión que lleve a la existencia de más de un punto crítico, introducimos una corrección del virial en $a(\rho) = -2E\rho$:

$$a(\rho) = -2E(0)\rho(1 - \alpha\rho)^2 \quad (2.8)$$

de modo que α es una constante positiva que fuerza a un comportamiento no monótono en $a(\rho)$. El término cuadrático es necesario para que las temperaturas críticas T_c , solución de (2.5), sean positivas.

De (2.6)-(2.8), obtenemos la ecuación diferencial que satisface el factor de la energía de cohesión $E(\rho)$:

$$\rho^2 E''(\rho) + 4\rho E'(\rho) + 2E(\rho) = 2(1 - \alpha\rho)^2 E(0) \quad (2.9)$$

ecuación de Euler cuya solución es una función monótona de ρ :

$$E(\rho) = E(0) \left[1 - \frac{2}{3}\alpha\rho + \frac{1}{6}\alpha^2\rho^2 \right] \quad (2.10)$$

Con la energía de cohesión correspondiente, las ecuaciones para los puntos críticos (2.5) se transforman en:

$$\begin{cases} \rho_0^2 = -2E(0)(\rho_0 - \rho_c)^2 \rho_c (\alpha\rho_c - 1)^2 \beta_c \\ 2\rho_c (\alpha\rho_c - 1)^2 = (\rho_0 - \rho_c)(3\alpha^2 \rho_c^2 - 4\alpha\rho_c + 1) \end{cases} \quad (2.11)$$

la segunda de las cuales es un polinomio cúbico en ρ_c que contiene tres soluciones: dos de ellas de temperatura crítica positiva y una tercera solución espuria $T_c = 0$ ($\rho_c = 1/\alpha, \rho_0$).

2.2.3. *Potencial efectivo*

El carácter no monótono del factor de la energía de cohesión $E(\rho)$, se refleja en un carácter también no monótono de los parámetros del potencial. De este modo, si el potencial de par $v_A(r; \rho)$ es del tipo potencia inversa con índice $n(\rho)$:

$$v_A(r; \rho) = \begin{cases} 0 & (r < \sigma) \\ -\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{n(\rho)} & (r \geq \sigma) \end{cases} \quad (2.12)$$

donde ϵ es el parámetro que fija la escala de temperaturas (en cuyas unidades expresaremos la energía reducida) y σ el diámetro de las esferas duras de referencia (que fija la escala de densidades).

El factor $E(\rho)$ de la energía de cohesión, para dicho potencial:

$$E(\rho) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} v_A(r; \rho) = -\frac{2\pi\epsilon}{n(\rho) - 3} \sigma^3 \quad (2.13)$$

expresión que, junto con (2.10), nos permite escribir, en términos de los parámetros $n(0)$ y α :

$$E(\rho) = -\frac{12\epsilon v_{HS}}{n(0) - 3} \left(1 - \frac{2}{3}\alpha\rho + \frac{1}{6}\alpha^2\rho^2\right) \quad (2.14)$$

siendo $v_{HS} = \pi\sigma^3/6$ el volumen de las esferas duras con diámetro σ .

Y la forma de la función índice del potencial $n(\rho)$:

$$n(\rho) = 3 + \frac{n(0) - 3}{1 - \frac{2}{3}\alpha\rho + \frac{1}{6}\alpha^2\rho^2} \quad (2.15)$$

donde $n(0)$ y α son parámetros positivos. Dicho índice crece desde el valor $n(0)$ hasta un máximo en $3[n(0) - 2]$, a partir del cual decrece hasta el valor $n(\rho_0)$ (ver figura 2.1). Ello produce un efecto desestabilizador sobre el fluido, que dará lugar a las dos transiciones fluido–fluido en lugar de la clásica transición líquido–vapor. En términos del factor de empaquetamiento $\eta = \pi\rho\sigma^3/6$:

$$n(\eta) = 3 + \frac{n(0) - 3}{1 - \frac{2}{3}(\alpha/v_{HS})\eta + \frac{1}{6}(\alpha/v_{HS})^2\eta^2} \quad (2.16)$$

Ahora bien, la aparición de bucles en la energía libre del fluido $f(\rho, T)$, no es una condición suficiente para encontrar una transición fluido–fluido en el diagrama de fases

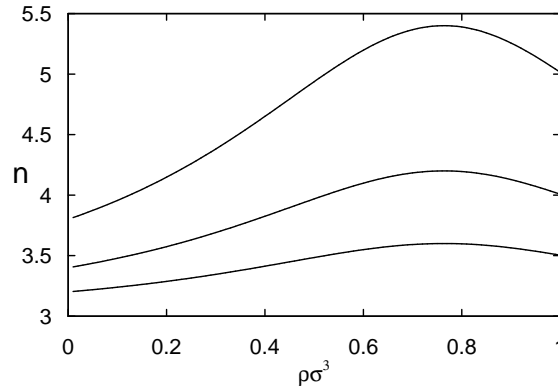


Figura 2.1: Dependencia del índice $n(\rho)$ con la densidad, para el modelo de potencial (2.12) y (2.15). Se considera $\alpha = 5v_{HS}$ fijo, donde $v_{HS} = \pi\sigma^3/6$, y distintos valores del parámetro $n(0)$. De arriba a abajo: $n(0) = 3,8$, $n(0) = 3,4$, $n(0) = 3,2$. Nótese el máximo pronunciado para valores mayores de $n(0)$.

del sistema. La estabilidad termodinámica de estas transiciones depende, en última instancia, de la posición relativa de las curvas de energía libre del fluido y del sólido, o más precisamente, de la envolvente convexa de éstas. Para asegurar la estabilidad termodinámica del polimorfismo líquido inducido por el modelo de potencial, es por tanto esencial considerar también las fases sólidas y las transiciones fluido-sólido. Esto puede hacerse extendiendo a la fase sólida las consideraciones previas, según Daanoun *et. al.* (1994) (ver Coussaert y Baus 1995, para más detalles). Dicha estabilidad relativa fue estudiada por Tejero y Baus (1998). Puesto que la situación depende del valor escogido para los parámetros $n(0)$ y α , fijaron un valor de $\alpha = 5v_{HS}$ comprendido dentro del rango en el que los parámetros críticos son positivos ($4,09 < \alpha/v_{HS} < 5,29$). En este marco, la estabilidad relativa de las distintas fases puede controlarse con el único parámetro libre restante $n(0)$, el cual determina el alcance del potencial en el límite de densidad nula $v_A(r; \rho = 0)$.

Ahora bien, el papel del alcance del potencial de interacción es muy importante en la teoría moderna del estado líquido (Tejero *et. al.*, 1994; Lomba y Almarza, 1994). De hecho la teoría de van der Waals muestra que, en el caso de un potencial de interacción tipo potencia inversa de índice constante n , la fase líquida es termodinámicamente estable únicamente cuando $3 < n < 7,6$ (Daanoun *et. al.*, 1994). Tenemos ahora un potencial de índice variable con un máximo en $3[n(0)-2]$, lo que hace que, dependiendo

del valor de $n(0)$, alguno o incluso ambos puntos críticos puedan resultar metaestables respecto a la transición fluido-sólido. Para valores intermedios de $n(0)$ ($n(0) \approx 3,5$), Tejero y Baus obtuvieron un diagrama de fases que presenta un parecido sorprendente con el de Poole *et. al.* (1997), a pesar de que el polimorfismo líquido considerado por Poole *et. al.* (1997) y Harrington *et. al.* (1997) pueda surgir de una situación física muy distinta a nuestras consideraciones energéticas.

2.2.4. *Potencial truncado*

Por razones prácticas y en vistas a un posterior cálculo de simulación en el que no sea necesario el uso de sumas de Ewald, trabajaremos con un modelo de potencial truncado a una distancia de corte r_c . Además, y con el fin de evitar discontinuidades, lo desplazamos de modo que:

$$v(r; \rho) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ w_A(r; \rho) - w_A(r_c; \rho) & (\sigma \leq r \leq r_c) \\ 0 & (r_c < r) \end{cases} \quad (2.17)$$

donde $w_A(r; \rho)$ está definido según (2.12). El truncamiento y desplazamiento de la interacción, siempre que se mantenga en unos valores razonables (más de dos diámetros moleculares) implica únicamente una disminución de la temperatura crítica, pero no afecta al aspecto cualitativo del diagrama de fases.

2.3. *Estudio mediante Teorías Perturbativas Termodinámicas (TPT)*

Para confirmar la existencia de los dos puntos críticos del modelo, estudiaremos las posibles transiciones fluido-fluido mediante el desarrollo a alta temperatura (1.5.2).

2.3.1. *Método perturbativo*

Como es usual en las teorías perturbativas, podemos escribir el potencial de par $v(r; \rho)$ como la superposición de un potencial de referencia de esferas duras $v_{HS}(r; \rho)$ y una perturbación $v_A(r; \rho) \equiv w_A(r; \rho) - w_A(r_c; \rho)$, contribución truncada, atractiva y dependiente de la densidad. Si el parámetro λ ($0 \leq \lambda \leq 1$) conecta gradualmente la

perturbación:

$$v(r; \rho|\lambda) = v_{HS}(r) + \lambda v_A(r; \rho) \quad (2.18)$$

Especificando en cada caso los parámetros libres α y $n(0)$ para que el modelo (2.17) quede perfectamente definido, podemos estimar la energía libre de exceso por partícula mediante (1.110)-(1.111):

$$f^{ex} \approx f_{HS}^{ex} + \frac{1}{2}\rho \int d\mathbf{r} g_{HS}(r; \rho) v_A(r; \rho) \quad (2.19)$$

donde $g_{HS}(r; \rho)$ es la función de distribución radial del sistema de referencia de esferas duras. Una vez calculados μ y p por derivación directa de la energía libre a lo largo de una serie de isothermas, resolveremos las ecuaciones (1.71) para construir las curvas de coexistencia de fases fluidas.

2.3.2. *Parámetros polimórficos*

Representando la curva de coexistencia para diversos valores de $(\alpha, n(0))$, podemos modificar el diagrama de fases fluidas (ver figuras 2.2 y 2.3), con la intención de identificar valores de estos parámetros para los que se encuentra polimorfismo líquido.

En adelante trabajaremos con $\alpha = 5,7v_{HS}$, $n(0) = 3,2$ y $r_c = 5,1\sigma$, para los que hay coexistencia líquido-vapor y líquido-líquido. Como se puede observar en la figura 2.4, las isothermas obtenidas desarrollan dos bucles de van der Waals a bajas temperaturas. Otros conjuntos de parámetros son también posibles, proporcionando resultados cualitativamente análogos.

2.3.3. *Discusión*

El desarrollo a alta temperatura nos ha permitido, considerando la función de distribución radial de esferas duras $g_{HS}(r; \rho)$ como primera aproximación a la exacta, estimar un diagrama de fases aproximado para el modelo.

El primer objetivo ha sido encontrar coexistencias líquido-líquido en el espacio de los parámetros $(\alpha, n(0))$ a través de una teoría termodinámica que, si bien es cuantitativamente menos fiable que las teorías de ecuaciones integrales, a diferencia de éstas no presenta problemas de convergencia. Constatamos además el buen comportamiento del desarrollo a alta temperatura para el cálculo de las magnitudes termodinámicas

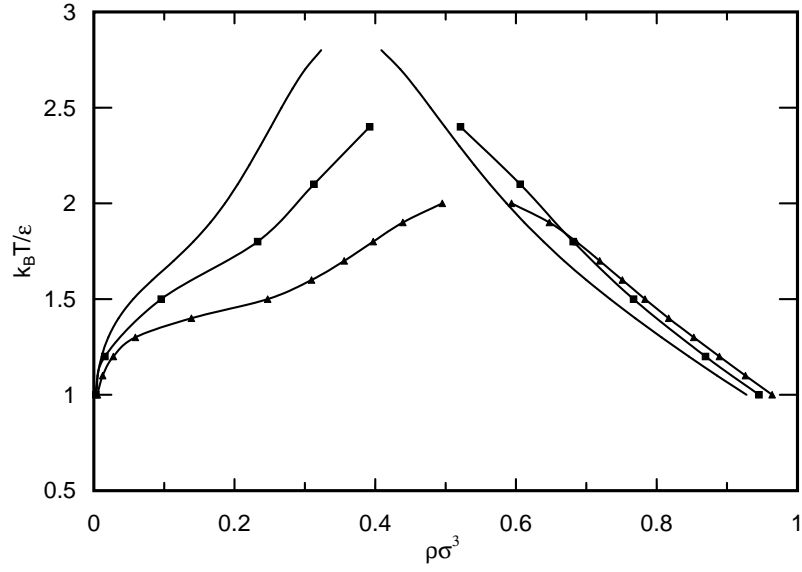


Figura 2.2: Equilibrio de fases fluidas en el plano densidad–temperatura, obtenido por TPT, para $n(0) = 3,2$ y $r_c = 5,1\sigma$. Las distintas curvas de coexistencia corresponden a $\alpha = 13v_{HS}$ (línea continua), $\alpha = 10v_{HS}$ (línea continua con cuadrados) y $\alpha = 8v_{HS}$ (línea continua con triángulos).

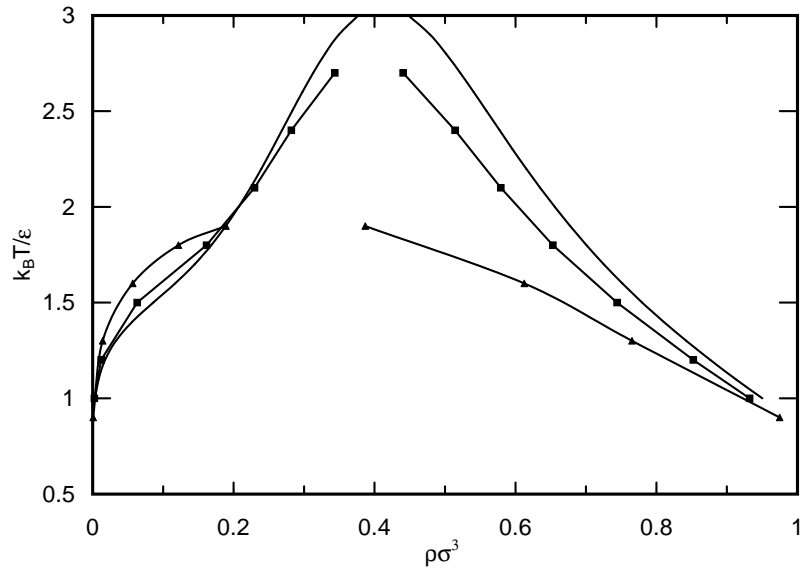


Figura 2.3: Equilibrio de fases fluidas en el plano densidad–temperatura, obtenido por TPT, para $\alpha = 12v_{HS}$ y $r_c = 5,1\sigma$. Las distintas curvas de coexistencia corresponden a $n(0) = 3,4$ (línea continua), $n(0) = 3,2$ (línea continua con cuadrados) y $n(0) = 3,0$ (línea continua con triángulos).

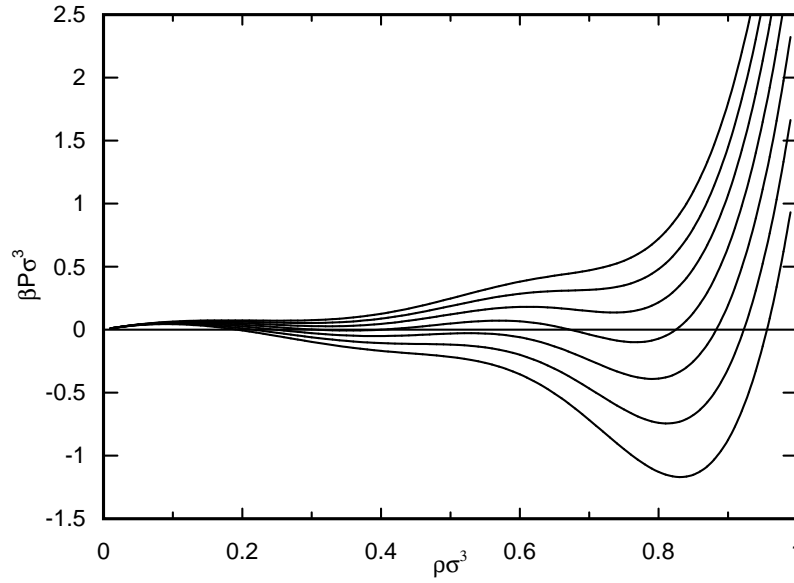


Figura 2.4: Isotermas en el plano densidad–presión, obtenidas en primer orden del desarrollo a alta temperatura, para $\alpha = 5,7v_{HS}$ y $n(0) = 3,2$. El radio de corte del potencial es $r_c = 5,1\sigma$ y las temperaturas reducidas $t = k_B T \epsilon$ de las isotermas, de abajo a arriba, corresponden a valores $0,9 \leq t \leq 1,2$, con incrementos $\Delta t = 0,05$. Obsérvese que, a bajas temperaturas, las isotermas exhiben dos bucles de van der Waals.

(véase la tabla 2.1). Esto no es sorprendente, puesto que para los valores del índice del potencial $n(\rho)$ considerados, el potencial corresponde a atracciones de largo alcance que decaen lentamente.

2.4. Estudio mediante Teorías de Ecuaciones Integrales (IET)

2.4.1. Consideraciones generales

Tal como hemos visto en el apartado 1.4.2, se pueden definir diferentes teorías de ecuaciones integrales para mejorar la aproximación de la función de distribución radial $g(r; \rho)$, considerada por los métodos perturbativos. En términos de la llamada función puente $B(r; \rho)$: ésta puede simplemente ignorarse, lo que conduce al cierre HNC, o aproximarse a la del fluido de esferas duras, lo que conduce al cierre RHNC. Otras aproximaciones son posibles, pero no cabe esperar resultados radicalmente diferentes.

ρ^*	βf_{PT}^{ex}	βf_{RHNC}^{ex}	βu_{PT}	βu_{RHNC}	$(p^*)_{PT}$	$(p^*)_{RHNC}$
0,1	0,032	0,026	-0,192	-0,204	0,108	0,108
0,2	0,160	0,153	-0,321	-0,337	0,269	0,270
0,3	0,348	0,340	-0,433	-0,448	0,462	0,463
0,4	0,484	0,476	-0,647	-0,661	0,535	0,529
0,5	0,528	0,519	-1,02	-1,03	0,552	0,527
0,6	0,565	0,553	-1,48	-1,49	0,847	0,789
0,7	0,692	0,675	-1,97	-1,98	1,66	1,56
0,8	0,975	0,948	-2,45	-2,45	3,23	3,08

Tabla 2.1: Estudio comparativo del primer orden del desarrollo a alta temperatura (PT) y la teoría de ecuaciones integrales RHNC para distintos valores de las densidades reducidas $\rho^* = \rho\sigma^3$. La temperatura reducida es, en todos los casos, $t = 1/\beta\epsilon = 3,0$. βf^{ex} representa la energía libre de exceso por partícula, βu la energía interna por partícula y $p^* = \beta p\sigma^3$ la presión reducida.

Hemos visto que la teoría HNC, además de ser una aproximación más precisa que la teoría perturbativa empleada hasta ahora, tiene la ventaja de proporcionar una expresión cerrada y directa para la energía libre de los fluidos simples (1.90), que es totalmente consistente con la presión del virial, con una relativamente pequeña inconsistencia entre las ecuaciones del virial y de la compresibilidad.

Sin embargo hay que hacer notar que para los potenciales de par efectivos dependientes de la densidad $v(r; \rho)$, la ecuación del virial es (Hafner, 1987):

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{1}{2}\beta\rho \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) \left(\frac{1}{3}r \frac{\partial}{\partial r} - \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) v(r; \rho) \quad (2.20)$$

de modo que el término de la derivada respecto de la densidad nos lleva a cuestionar de nuevo la consistencia de dicha aproximación, que habremos de comprobar. En el Apéndice C puede encontrarse la extensión del cálculo de la energía libre de exceso HNC y RHNC, a los fluidos con potencial de par efectivo dependiente del estado $v(r; \rho)$.

Nótese que el término $\rho \frac{\partial}{\partial \rho}$ puede producir un bucle de van der Waals en la presión, aun en sistemas con potenciales puramente repulsivos. Este es el caso del potencial Yukawa, puramente repulsivo y con factor de apantallamiento dependiente de la densidad, estudiado por Dijkstra y Roij (1998), que nosotros trataremos más adelante. En

fluidos que de hecho presenten una transición líquido–vapor debido a la existencia de un término atractivo relevante en el potencial de par, como es el caso de (2.12), puede incluso introducir una segunda separación de fase líquido–líquido. Sin embargo la tendencia a la separación de fases también podría frustrarse, bajo ciertas circunstancias, debido a las interacciones inducidas por las fluctuaciones de la densidad.

2.4.2. *Aproximación HNC frente a RHNC*

Teniendo presentes las peculiaridades de los potenciales efectivos dependientes de la densidad expuestas, estudiamos el modelo de potencial (2.17) mediante las teorías integrales HNC y RHNC. Para resolver la ecuación OZ junto con la correspondiente ecuación de cierre, haremos uso del método LMV para fluidos simples (Lomba, 1989; Labík *et. al.*, 1985) expuesto en el Apéndice A. En la RHNC, utilizaremos además el criterio de optimización de Lado, Foiles y Ashcroft (ver ecuación B.5), según el cual el diámetro de esferas duras de referencia se ha de ajustar con el objeto de minimizar la energía libre.

La existencia de bucles de van der Waals en la energía libre obtenida mediante las IETs del tipo HNC, resulta inesperada. En este caso los puntos en los que $(\partial P/\partial \rho) = 0$ corresponden aproximadamente a puntos singulares en la propia ecuación integral, en los que los métodos habituales de resolución divergen. En cualquier caso obsérvese, en la figura 2.5, el alto grado de consistencia de los funcionales de energía libre par potenciales dependientes de la densidad HNC (C.8) y RHNC (C.21), con la energía libre obtenida mediante integración termodinámica de la presión del virial (2.20).

Al comparar las funciones de distribución radial obtenidas mediante HNC y RHNC con los resultados de simulación (ver la figura 2.6), se observa que la aproximación hecha por RHNC resulta ser, como era de esperar, algo mejor que la HNC. Es la razón por la que en este modelo nos centraremos en los resultados obtenidos mediante RHNC.

2.4.3. *Resultados*

El diagrama de fases TPT correspondiente a los parámetros $\alpha = 5,7v_{HS}$, $n(0) = 3,2$ y radio de corte $r_c = 5,1\sigma$ (figura 2.7), muestra una transición líquido–vapor y otra líquido–líquido. Comparando estos resultados con las predicciones de RHNC, encontra-

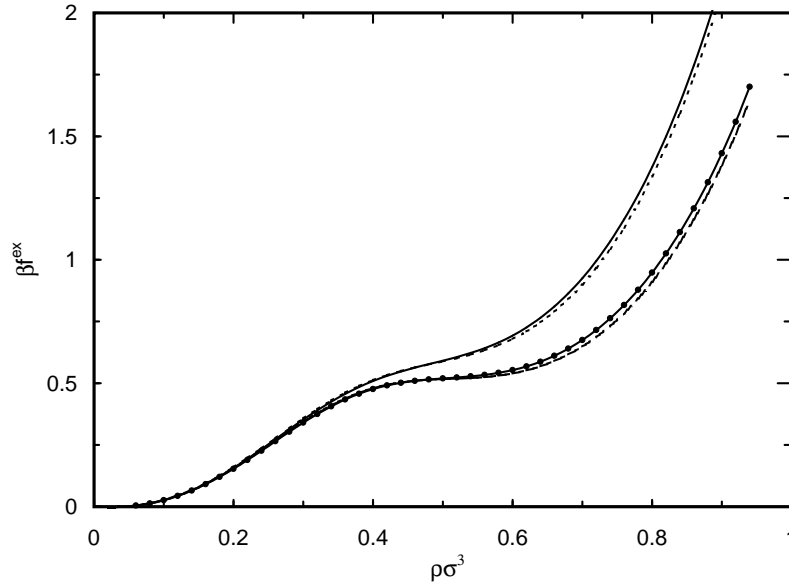


Figura 2.5: Energía libre de exceso βf^{ex} en función de la densidad. Las líneas continuas representan la energía obtenida por el funcional de HNC (línea sencilla) y RHNC (línea con puntos superpuestos) y las discontinuas la obtenida por integración de la presión del virial HNC (línea punteada) y RHNC (línea de trazos). Los parámetros del potencial utilizados son $\alpha = 12v_{HS}$ y $n(0) = 3,5$. El radio de corte del potencial es $r_c = 5,1\sigma$.

mos que a pesar de que la transición líquido–líquido RHNC concuerda con la transición líquido–líquido TPT, la región donde la RHNC tiene soluciones reales está delimitada por una curva con un único máximo que cubre la región de baja densidad, impidiendo la determinación del equilibrio líquido–vapor RHNC.

Esta situación es la opuesta a la que se observa en la figura 2.8, que corresponde al modelo para el mismo radio de corte y valores de los parámetros $n(0) = 3,5$ y $\alpha = 12v_{HS}$. En ella, mientras la curva de no solución del cierre RHNC presenta claramente dos máximos, el equilibrio de fases predicho por la termodinámica (ya en RHNC o en TPT) conduce a un único punto crítico de temperatura muy por encima de las temperaturas críticas de los puntos pseudocríticos, estimados en base a la divergencia de las correlaciones. De este hecho concluimos que la divergencia de las correlaciones se da muy lejos de la curva de coexistencia. Un caso extremo es, como veremos en el Capítulo 4, el del potencial de Yukawa con apantallamiento dependiente de la densidad (Dijkstra y Roij, 1998) en el que, aunque dadas las condiciones de coexistencia (1.71)

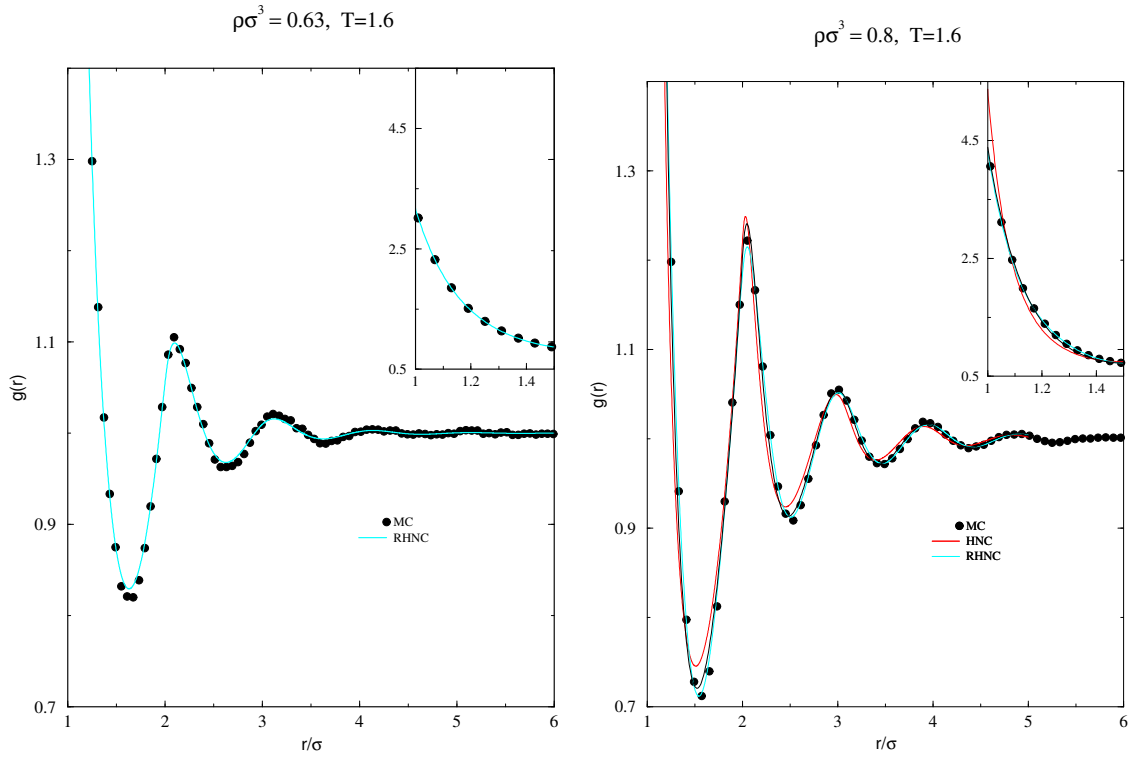


Figura 2.6: Funciones de distribución radial obtenidas mediante HNC (línea roja), RHNC (línea azul) y MC (puntos) en la colectividad canónica, para condiciones de baja y alta densidad e idéntica temperatura reducida $t = 1,6$. Los parámetros del potencial son $\alpha = 12v_{HS}$ y $n(0) = 3,5$. El radio de corte del potencial es $r_c = 5,1\sigma$. Se puede observar que la concordancia, especialmente entre RHNC y MC, es excelente.

se detecta una transición de fase, no existe divergencia en las funciones de correlación y es posible obtener, mediante la RHNC, curvas $P - \rho$ que presentan bucles de van der Waals, lo que es una situación bastante anómala.

Una consecuencia importante de este hecho es que la ecuación de la compresibilidad (1.78) ya no es válida para los potenciales dependientes de la densidad, como se había previamente establecido. Esto es, la curva espinodal en la que la función de correlación diverge, no coincide necesariamente con la curva donde el coeficiente de compresibilidad isoterma $\chi_T(\rho, T)$, obtenido a partir de la termodinámica, es infinito. Este hecho se comprueba inmediatamente, puesto que al introducir un potencial dependiente del estado termodinámico en la derivación estándar del teorema de fluctuación, la ecuación

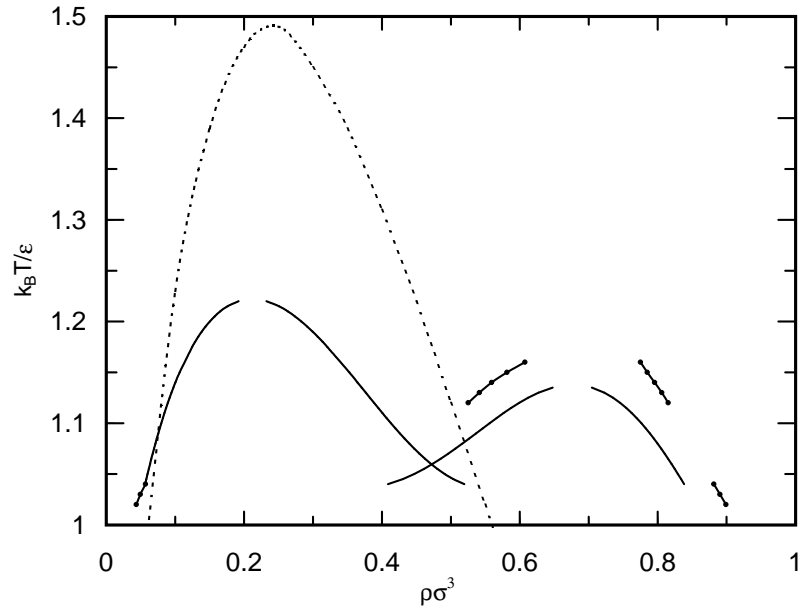


Figura 2.7: Equilibrio de fases en el plano densidad–temperatura, obtenido en el primer orden del desarrollo a alta temperatura (línea continua) y en la aproximación RHNC (línea continua con puntos superpuestos). Los parámetros del potencial son $\alpha = 5,7v_{HS}$ y $n(0) = 3,2$. El radio de corte del potencial es $r_c = 5,1\sigma$. La región en la que la ecuación RHNC no tiene solución, queda delimitada por una línea de puntos.

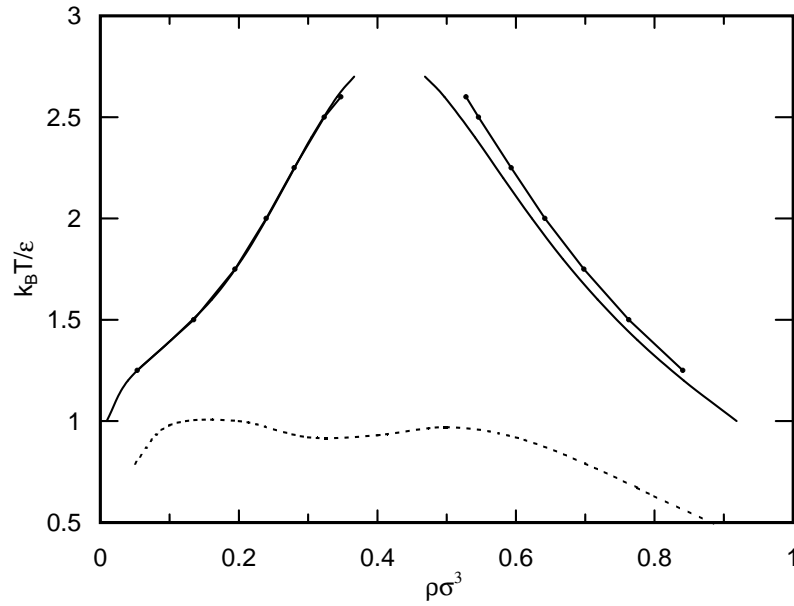


Figura 2.8: Igual que en la figura anterior, para los nuevos parámetros del potencial $\alpha = 12v_{HS}$ y $n(0) = 3,5$.

(1.75) no se satisface, por lo que:

$$\frac{\rho\chi_T}{\beta} \neq 1 + \rho \int d\mathbf{r} h(\mathbf{r}; \rho, T) \quad (2.21)$$

Esta inconsistencia es intrínseca al uso de potenciales efectivos dependientes del estado termodinámico, y resulta de las aproximaciones implícitas en la reducción de un sistema complejo a un sistema simple efectivo, como veremos en el siguiente capítulo. Obviamente la ecuación (1.75) es válida en el sistema original previo al proceso de aproximación.

En cualquier caso, dada la concordancia de los resultados de simulación para la $g(r)$ con los obtenidos por la IETs, resulta especialmente extraña la discordancia entre la espinodal obtenida y la curva de equilibrio de fases. Lo que nos conduce a concluir la inconsistencia entre la estructura y la termodinámica del fluido.

A pesar de todo, la teoría de ecuaciones integrales reproduce el equilibrio líquido–líquido TPT, al tiempo que indica la presencia de una curva espinodal o de inestabilidad, en la región que corresponde al equilibrio líquido–vapor, sobreestimando por tanto el punto crítico de baja densidad.

Para ciertos valores de la densidad y la temperatura, el potencial conduce al sistema a una descomposición espinodal, que de otro modo se frustra debido al cambio de interacciones inducido por la fluctuación de la densidad.

En conclusión, debido a la dependencia del potencial en la densidad, el punto crítico obtenido mediante la termodinámica, no está asociado a la divergencia de las correlaciones y viceversa.

2.5. Estudio mediante Métodos de Simulación (MC)

En esta sección presentamos el método de simulación diseñado por Almarza *et. al.* (2003), con el fin de modelar adecuadamente el comportamiento de sistemas en los que las interacciones de par efectivas dependen de la densidad.

2.5.1. Método estándar de Montecarlo

Primeramente se consideraron densidades globales en las simulaciones MC para estudiar el modelo de potencial (2.17). Para los sistemas con pocas partículas y alta

densidad puede ocurrir que $L < 2r_c$, donde L es la longitud de la arista de la caja de simulación. En estos casos calculamos las interacciones de par para $r < L/2$, junto con una corrección de campo medio para la energía, de modo que se tomen en consideración las interacciones de alcance $[L/2, r_c]$.

El potencial químico puede evaluarse mediante el procedimiento de inserción de Widom (Allen y Tildesley, 1987).

$$\beta\mu \simeq \ln(\rho\Lambda^3) - \ln\langle e^{-\beta\Delta U} \rangle_{NVT} \quad (2.22)$$

donde ΔU da cuenta del cambio de la energía del sistema cuando se introduce una partícula de prueba en una posición aleatoria del sistema. La dependencia en la densidad para el índice $n(\rho)$, ha de ser tomada en consideración de modo que ΔU tiene dos contribuciones: el cambio debido al nuevo valor del índice del potencial para el sistema con $N + 1$ partículas al producirse un aumento de la densidad, y el cambio debido a las interacciones de la partícula de prueba con el resto de las N partículas del sistema.

Para una temperatura fija, podemos escribir:

$$\beta\mu(\rho) = \beta\mu^0 + \ln z(\rho), \quad (2.23)$$

donde z es la fugacidad del fluido y μ^0 es un potencial químico de referencia que depende únicamente de la temperatura. Desarrollando $\ln z$ en serie de potencias de la densidad:

$$\ln z = \ln(\rho\sigma^3) + \sum_{k=1} a_k (\rho\sigma^3)^k, \quad (2.24)$$

donde los coeficientes a_k se estiman ajustando los datos de simulación. Utilizando termodinámica elemental se pueden expresar los coeficientes de la expansión del virial de la presión en términos de a_k , de donde la presión:

$$\beta p\sigma^3 = \rho\sigma^3 + \sum_{k=1} \frac{k}{k+1} a_k (\rho\sigma^3)^{k+1} \quad (2.25)$$

La determinación del equilibrio de fases (1.71) es directa utilizando las ecuaciones (2.24)-(2.25).

Sin embargo, este procedimiento estándar, conduce a resultados contradictorios que presentamos y discutimos a continuación.

2.5.2. Simulación en potenciales dependientes de la densidad global

Para ilustrar los problemas que se presentan en un procedimiento estándar de Montecarlo aplicado a potenciales efectivos dependientes de la densidad global, consideraremos el sistema descrito por el modelo de potencial (2.17), en el que fijamos el índice del potencial como el correspondiente a una densidad ρ_0 : $n_0 \equiv n(\rho_0)$.

Si denotamos la energía libre de Helmholtz como $F_0 = F_0(\beta, V, N|n_0)$, en la que especificamos la dependencia implícita en el índice n_0 , tenemos que:

$$d(\beta F_0) = U_0 d\beta - \beta p_0 dV + \beta \mu_0 dN, \quad (2.26)$$

donde U_0 es la energía interna, p_0 la presión y μ_0 el potencial químico.

Sin embargo, la forma diferencial de la energía de Helmholtz $F = F(\beta, V, N|n(\rho))$ cuando el índice $n(\rho)$ no es constante sino función de la densidad, es

$$d(\beta F) = U d\beta - \beta p dV + \beta \mu dN, \quad (2.27)$$

donde U es la energía interna, p la presión y μ el potencial químico.

Obsérvese que aunque las energías libres coinciden para el valor de la densidad que genera el valor del índice n_0 :

$$F = F(\beta, V, N|n(\rho_0)) = F_0(\beta, V, N|n_0)$$

no ocurre lo mismo con las derivadas de la energía libre en dicho estado termodinámico.

De hecho, las dependencias implícitas en N y en V a través de $n(\rho)$ nos llevan a que, al calcular la presión p y el potencial químico μ :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\beta, N, n(\rho)} - \left(\frac{\partial F}{\partial n(\rho)} \right)_{\beta, V, N} \left(\frac{\partial n(\rho)}{\partial V} \right)_N \quad (2.28)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\beta, V, n(\rho)} + \left(\frac{\partial F}{\partial n(\rho)} \right)_{\beta, V, N} \left(\frac{\partial n(\rho)}{\partial N} \right)_V \quad (2.29)$$

y en el límite termodinámico, las presiones (p y p_0) y los potenciales químicos (μ y μ_0) son funciones de β y ρ , y las ecuaciones (2.28)-(2.29) se reducen a:

$$p(\beta, \rho|n(\rho)) = p_0(\beta, \rho|n_0) + l(\beta, \rho|n(\rho)) \rho^2 n'(\rho), \quad (\rho = \rho_0) \quad (2.30)$$

$$\mu(\beta, \rho|n(\rho)) = \mu_0(\beta, \rho|n_0) + l(\beta, \rho|n(\rho)) \rho n'(\rho), \quad (\rho = \rho_0) \quad (2.31)$$

donde $n'(\rho)$ denota la derivada del índice del potencial con respecto a la densidad y $l(\beta, \rho|n(\rho))$ es el límite termodinámico de:

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial F}{\partial n(\rho)} \right)_{\beta, V, N}.$$

De este modo, al realizar una simulación NVT en la colectividad canónica, para un estado termodinámico (β, ρ_0) se pueden dar dos casos muy distintos:

- El estado termodinámico está en un bucle de van der Waals en el plano p - ρ , pero no hay rastro de segregación:

$$\left(\frac{\partial p(\beta, \rho|n(\rho))}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_0} \leq 0, \quad \left(\frac{\partial p_0(\beta, \rho|n_0)}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_0} > 0$$

El bucle muestra muy poca dependencia en el número de partículas, la dependencia del equilibrio fluido-fluido respecto del tamaño de la celda de simulación en la proximidad del punto crítico es despreciable, y los exponentes críticos no quedan afectados por las fluctuaciones de largo alcance. En esta situación, se puede hacer la simulación sin grandes dificultades.

- El sistema resulta homogéneo de acuerdo con los criterios de estabilidad mecánica, pero en la práctica el sistema que se simula no lo es:

$$\left(\frac{\partial p(\beta, \rho|n(\rho))}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_0} > 0, \quad \left(\frac{\partial p_0(\beta, \rho|n_0)}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_0} \leq 0,$$

En la colectividad NVT el sistema mostrará tendencia a separarse en fases distintas dentro de la caja de simulación, lo que se refleja en la fuerte dependencia de los valores de p_0 en el tamaño del sistema. Esto ocurre en concreto para los parámetros del potencial que corresponden a la figura 2.7, al entrar en la región de no existencia de solución RHNC. En consecuencia, las interacciones deberían definirse localmente.

La raíz de esta contradicción está en un fallo del propio procedimiento estándar de simulación aplicado a potenciales dependientes de la densidad. Dicho procedimiento utiliza, para determinar las interacciones, un índice para el potencial $n(\rho)$ que viene

determinado por el valor promedio de la densidad ρ del sistema completo (que denominaremos densidad “global”). Si el sistema se separa en dos fases de N_I partículas en un volumen V_I y N_{II} partículas en un volumen V_{II} , con $\rho_I = N_I/V_I$ y $\rho_{II} = N_{II}/V_{II}$, la aproximación estándar implica que las interacciones en cada fase son idénticas y controladas por un índice $n(\rho)$. De aquí que la energía de Helmholtz $F_{NVT}(\beta, V, N|n(\rho))$, que controla la evolución del sistema global:

$$F_{NVT}(\beta, N, V|n(\rho)) = F_0(\beta, N_I, V_I|n(\rho)) + F_0(\beta, N_{II}, V_{II}|n(\rho)). \quad (2.32)$$

mientras que al considerar cada fase como un subsistema separado, tendremos dos índices del potencial diferentes $n_I = n(\rho_I)$ y $n_{II} = n(\rho_{II})$ y en consecuencia, al dividir el sistema en dos partes:

$$F(\beta, N, V|n(\rho)) = F_0(\beta, N_I, V_I|n_I) + F_0(\beta, N_{II}, V_{II}|n_{II}) \quad (2.33)$$

y la energía de Helmholtz $F_{NVT}(\beta, V, N|n(\rho))$ no se comporta como una variable extensiva.

Al realizar la simulación en otras colectividades (macrocanónica, NpT y Gibbs), se han encontrado problemas similares (Almarza *et. al.*, 2003).

2.5.3. Procedimiento de simulación considerando densidades locales

El uso de densidades globales en la definición del potencial de par efectivo conduce, como hemos visto, a inconsistencias termodinámicas. Se trata de un problema importante, presente en toda separación de fase para cualquier sistema con potencial de par dependiente de la densidad, que ha llevado a desarrollar un procedimiento especial de simulación basado en el uso de densidades locales en la definición del potencial de interacción de par efectivo (Almarza *et. al.*, 2001).

Consideremos un fluido HS con densidad global ρ . Se define una densidad local ρ_L como:

$$\rho_L = \rho \frac{\int d\mathbf{r} g_{HS}(r; \rho) w(r)}{\int d\mathbf{r} w(r)} = \rho + \rho \frac{\int d\mathbf{r} h_{HS}(r; \rho) w(r)}{\int d\mathbf{r} w(r)} \quad (2.34)$$

donde $h_{HS}(r; \rho) = g_{HS}(r; \rho) - 1$ es la función de correlación del fluido HS, y $w(r)$ es

una función de peso, que se define:

$$w(r) = \begin{cases} \left[1 - \left(\frac{r/\sigma - 1}{\lambda - 1}\right)^q\right]^2 & (\sigma \leq r \leq \lambda\sigma) \\ 0 & (\text{resto}) \end{cases} \quad (2.35)$$

función que contiene dos parámetros positivos q y λ , y que para un valor fijo de λ , se aproxima a una función paso suavizada al aumentar q . Para ciertos valores de q y λ , a cortas distancias $w(r) \simeq 1$, decayendo en $r/\lambda = \sigma$ rápidamente a cero.

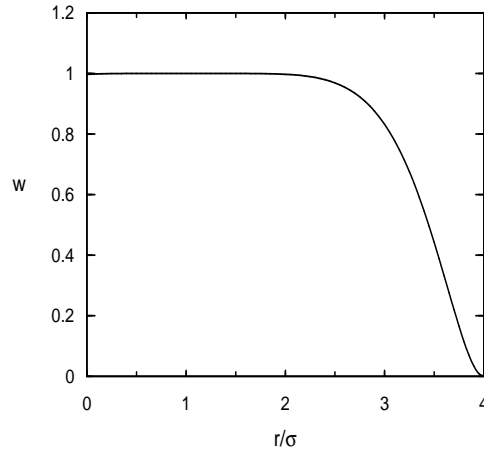


Figura 2.9: Función peso $w(r)$, utilizada en simulación con densidades locales, para los valores de los parámetros $q = 6$ y $\lambda = 4$.

La función de distribución radial $g_{HS}(r; \rho)$, se desvía significativamente de la unidad precisamente en el corto alcance, en el que $w \simeq 1$. Así pues, asumiendo que la mayoría de las contribuciones a la integral provienen de la región de corto alcance, podemos hacer la siguiente aproximación:

$$\rho \int d\mathbf{r} h_{HS}(r; \rho) w(r) \simeq \rho \int d\mathbf{r} h_{HS}(r; \rho) = \rho k_B T \chi_T^{HS} - 1, \quad (2.36)$$

donde χ_T^{HS} es el coeficiente de compresibilidad isoterma para el fluido HS.

Así pues, la densidad local puede estimarse como:

$$\rho_L = \rho + \frac{\rho k_B T \chi_T^{HS} - 1}{\int d\mathbf{r} w(r)} \quad (2.37)$$

La precisión de (2.37) puede ajustarse evaluando la densidad local por simulación $(\rho_L)_{sim}$ para un fluido HS y comparándola con la densidad local estimada por la ecuación (2.37) junto con la ecuación de estado Carnahan–Starling. Para determinar los valores óptimos de q y λ , se hace un muestreo de éstos en (2.35), de modo que los valores de $(\rho_L/\rho)_{sim}$ y $(\rho_L/\rho)_{CS}$ estén razonablemente próximos. Nosotros tomaremos $q = 6$ y $\lambda = 4$ (ver tabla 2.2).

q	λ	$\pi\rho\sigma^3/6$	$(\rho_L/\rho)_{sim}$	$(\rho_L/\rho)_{CS}$
4	3.0	0.475	1.050	1.053
6	3.0	0.475	1.047	1.044
4	3.5	0.475	1.035	1.034
4	4.0	0.475	1.024	1.023
6	4.0	0.475	1.019	1.019
6	3.0	0.300	1.039	1.037
4	3.5	0.300	1.028	1.029
6	4.0	0.300	1.016	1.016

Tabla 2.2: Densidades locales en teoría y simulación.

En la simulación, la densidad local alrededor de una partícula i para una configuración dada del sistema, puede evaluarse con:

$$\rho_{L,i} = \frac{\sum_{(j \neq i)} w(r_{ij})}{\int d\mathbf{r} w(r)}. \quad (2.38)$$

siendo r_{ij} la distancia entre las partículas (i, j) .

Se trata de diseñar un procedimiento de simulación para potenciales de par que dependan explícitamente de densidades locales. En los sistemas homogéneos, el método debe proporcionar resultados esencialmente equivalentes a los obtenidos en potenciales que dependen de la densidad global. Se espera que las densidades locales evaluadas por la ecuación (2.37) sean mayores que la densidad global de un sistema homogéneo correspondiente, debido a la estructura de $g(r; \rho)$ a cortas distancias. Deberíamos pues, aumentar el valor de λ para reducir tales diferencias o construir un mecanismo por el que relacionar la densidad local alrededor de una partícula dada $\rho_{L,i}$ con una densidad

global *equivalente* ρ_i . Optaremos por la segunda alternativa debido a que supone un menor coste computacional.

Dado el valor de $\rho_{L,i}$, puede formularse una prescripción adecuada para ρ_i haciendo uso del esquema desarrollado anteriormente. Las diferencias entre ρ_L y ρ para sistemas homogéneos serán más significativas a altas densidades. Además, la dependencia de ρ_L en la densidad ha de ser monótona para que sea posible evaluar ρ_i como función de $\rho_{L,i}$. Tal condición se satisface haciendo uso de la ecuación de estado Carnahan–Starling. La determinación de ρ_i en términos de $\rho_{L,i}$ puede hacerse por un procedimiento iterativo, de modo que la estimación de la k -ésima iteración es:

$$\rho_i^{(k)} = \rho_{L,i} \frac{\rho_i^{(k-1)}}{\rho_L(\rho_i^{(k-1)})}. \quad (2.39)$$

donde puede utilizarse $\rho_i^{(0)} = \rho_{L,i}$ como solución de partida.

2.5.3.1. Energía potencial en el modelo de densidad local

Dos partículas i, j , tienen en general diferentes índices del potencial asociados a cada densidad local, que varía entre partículas distintas. El potencial de par puede entonces definirse como la media de las energías calculadas con sendos índices $n(\rho_i)$ y $n(\rho_j)$. Sin embargo tal esquema computacional resulta impracticable. Si una partícula i cambia su posición debido a un desplazamiento aleatorio, las partículas a su alrededor sufrirán un cambio en su índice del potencial, de modo que habría que volver a calcular muchas interacciones de par para poder evaluar los criterios de aceptación de MC. Con el objeto de desarrollar un método alternativo más eficiente, hemos tratado cada índice de potencial n_i como si se tratara de una coordenada “interna” para la partícula i . Estas coordenadas son relativamente libres de cambiar en torno a sus “valores centrales” $n(\rho_i)$. La diferencia $n_i - n(\rho_i)$ ha de permanecer pequeña para que se cumpla la condición de similaridad entre los resultados en densidad local y global (principio de correspondencia). Esto puede asegurarse introduciendo un nuevo término de energía en el hamiltoniano. La energía potencial U , puede escribirse como:

$$U = U_{HS} + U_{inter} + U_{intra}, \quad (2.40)$$

donde U_{HS} corresponde a las interacciones de esferas duras, y la contribución “intermolecular” U_{inter} da cuenta de la suma de las interacciones de par, similares a las presentes

en las simulaciones de densidad global, pero teniendo en cuenta los valores particulares de los índices n_i del par de partículas implicado:

$$U_{inter} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v(r_{ij}; n_i), \quad (r_{ij} \geq \sigma). \quad (2.41)$$

La contribución “intramolecular” U_{intra} , ligada a las coordenadas internas n_i , se toma como:

$$\beta U_{intra}(n_i) = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^N [n_i - n(\rho_i)]^2. \quad (2.42)$$

de modo que en esta contribución incluimos las interacciones de muchos cuerpos que subyacen en la aproximación de densidad local, a través de la dependencia que ρ_i tiene de las posiciones del resto de las partículas. El valor de K debe ser lo suficientemente grande para evitar grandes fluctuaciones de n_i en torno a $n(\rho_i)$, al tiempo que se mantiene un porcentaje de aceptación adecuado en la simulación.

2.5.3.2. Algoritmo de simulación

Se realizan dos tipos de movimientos aleatorios durante la simulación: traslaciones de una partícula i y cambios de su coordenada interna.

El primer tipo de movimiento se realiza por procedimientos estándar (Allen y Tildesley, 1987). Con el objeto de aplicar el criterio de aceptación, primeramente se controla la posibilidad de solapamientos entre esferas duras, mediante un método de celdas enlazadas (Allen y Tildesley, 1987).

Si la configuración aleatoria no está prohibida por solapamiento de los diámetros duros, se evaluará el cambio de la energía potencial. El incremento ΔU_{inter} ha de incorporar dos contribuciones con índices del potencial diferentes para cada interacción de par. El cambio en U_{intra} se debe a las variaciones de las densidades locales de la partícula que se ha movido, y de las partículas restantes en el sistema.

Por otro lado, la variación de las densidades locales es directa, dado que las distancias r_{ij} se determinan explícitamente para el cálculo de ΔU_{inter} . Para $j \neq i$:

$$\rho_{L,j}^{new} = \rho_{L,j} + \frac{[w(r_{ij}^{new}) - w(r_{ij})]}{\int dr w(r)} \quad (2.43)$$

y una vez determinados los nuevos valores de las densidades locales, es posible calcular la correspondiente densidad global equivalente ρ_j^{new} para finalmente calcular $\Delta(\beta U_{intra})$. El criterio de aceptación que se utiliza para estos movimientos es el estándar debido a Metrópolis.

En el segundo tipo de pasos de MC (muestreo de una coordenada interna n_i), las densidades locales no varían. La probabilidad de obtener un índice n_i , de modo que se mantengan constantes el resto de las coordenadas del sistema, es:

$$P(n_i) \propto \exp[-\beta W(n_i)], \quad (2.44)$$

donde

$$\beta W(n_i) = \frac{K}{2} [n_i - n(\rho_i)]^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i,j} v(r_{ij}; n_i), \quad (r_{ij} \geq \sigma) \quad (2.45)$$

Se define una función W_0 truncando en segundo orden el desarrollo de Taylor de $W(n_i)$ alrededor de $n_0 = n(\rho_i)$:

$$\beta W_0(n_i) = a_0 + \frac{K_0}{2} (n_i - n_0)^2 \quad (2.46)$$

En las condiciones anteriormente expuestas (K grande) tenemos que $K_0 \simeq K$ y que $n_0 \simeq n(\rho_i)$. La probabilidad P_0 de escoger n^{new} :

$$P_0(n^{new}) \propto \exp[-\beta W_0(n^{new})]. \quad (2.47)$$

Se satisface la condición de balance detallado cuando la probabilidad de aceptación A , de un cambio de $n_i = n^{old}$ a $n_i = n^{new}$ viene dada por (Allen y Tildesley, 1987):

$$A(n^{new}|n^{old}) = \min \left[1, \frac{P(n^{new})}{P(n^{old})} \frac{P_0(n^{old})}{P_0(n^{new})} \right]. \quad (2.48)$$

Para $K = 10^4$, se aceptaron casi la totalidad de los movimientos.

2.5.3.3. Estimación del potencial químico

Con el objeto de evaluar el potencial químico, se ha definido un rango de valores aceptables para el índice del potencial:

$$n \in [n_{min}, n_{max}]; \quad n_{min} > 3. \quad (2.49)$$

En principio podemos estimar el potencial químico por un método similar al utilizado sin considerar densidades locales. Pero ahora debemos escoger además un valor del índice del potencial de la partícula de prueba. Para ello, un muestreo uniforme en el rango de definición, conduciría a resultados estadísticos bastante pobres para la estimación de μ . Esto puede ser evitado utilizando procedimientos similares a los que hemos empleado en el muestreo de las coordenadas internas. Sin embargo, encontramos que esta estrategia por sí sola no lleva a un método verdaderamente eficiente. Podemos considerar dos fuentes de incertidumbre para el cálculo del potencial químico en sistemas con un núcleo duro. Primero, es necesario tener un número suficiente de inserciones aceptables (sin solapamientos de los núcleos duros), y segundo, la fluctuación de la magnitud a promediar en las inserciones aceptables debe ser baja. Se dispone de métodos especiales para solventar el primer problema (Allen y Tildesley, 1987). En nuestro caso es adecuado un método de inserción directa, dado el bajo coste computacional para chequear los solapamientos de las esferas duras y dado que las densidades de los sistemas no son demasiado altas en la mayoría de los casos. Con el objeto de solventar el segundo problema analizamos, para las inserciones aceptables, las causas de altas fluctuaciones en la energía de inserción ΔU . Se observó que la principal fuente de fluctuaciones, junto con la energía intramolecular de la partícula de prueba, son los cambios en las energías intramoleculares de las partículas cuyas densidades locales quedan afectadas por el procedimiento de inserción. Para evitar estos efectos, utilizamos un procedimiento en el que mantenemos constantes las diferencias $\xi_i = n_i - n(\rho_i)$ durante la inserción prueba, mientras que los índices del potencial n_i son susceptibles de cambio. Este esquema implica un simple cambio en la elección de las coordenadas internas. El potencial químico μ , entonces puede evaluarse como:

$$e^{-\beta\mu} = \frac{\Delta n}{\rho \Lambda^3 \Lambda_n} \langle e^{-\beta\Delta U} \rangle \quad (2.50)$$

donde $\Delta n \equiv n_{max} - n_{min}$ y Λ_n da cuenta de la contribución en la energía cinética de las coordenadas internas a la función de partición. Sea X_0 la fracción de inserciones aceptables

$$\langle e^{-\beta\Delta U} \rangle = X_0 X_s \quad (2.51)$$

donde X_s es el promedio de $\exp[-\beta\Delta U]$ sobre las inserciones aceptables. Si N_s el número total de dichas inserciones, X_s puede calcularse entonces a partir de

$$X_s = \frac{1}{N_s \Delta n} \sum_{k=1}^{N_s} \int_{n_{min}}^{n_{max}} dn \exp[-\beta\Delta U(\mathbf{r}_k, n)] \quad (2.52)$$

donde \mathbf{r}_k denota la posición de la partícula de prueba en la inserción aceptable prueba k .

Un muestreo uniforme sobre n ha de resultar insuficiente. Para resolver este problema, sustituimos n por una nueva variable α :

$$\alpha = \text{erf} \left[\sqrt{\frac{K_\alpha}{2}} (n - n_\alpha) \right] \quad (2.53)$$

donde erf es la función de error, y los parámetros K_α y n_α se especifican más adelante. El cambio de variable conduce a:

$$X_s = \frac{1}{N_s \Delta n} \sum_{k=1}^{N_s} \sqrt{\frac{\pi}{2K_\alpha}} \int_{\alpha_{min}}^{\alpha_{max}} d\alpha \exp [-\beta \Delta U_{ins}(\mathbf{r}_k, n)] \quad (2.54)$$

donde

$$\beta \Delta U_{ins}(\mathbf{r}, n) = \beta \Delta U(\mathbf{r}, n) - \frac{K_\alpha}{2} (n - n_\alpha)^2 \quad (2.55)$$

Ahora es posible obtener un muestreo distribuido uniformemente sobre la nueva variable α . Para valores adecuados de K_α (esto es, $K_\alpha \simeq K$, y $n_\alpha \simeq n(\rho)$) tendremos que $\alpha_{min} \simeq -1$ y que $\alpha_{max} \simeq 1$. Así pues:

$$X_s = \frac{1}{N_s \Delta n} \sum_{k=1}^{N_s} \sqrt{\frac{2\pi}{K_\alpha}} \langle \exp [-\beta \Delta U_{ins}(\mathbf{r}_k, n_k)] \rangle_\alpha \quad (2.56)$$

Cuando realicemos la inserción prueba utilizando ξ_i como coordenada interna, la energía intramolecular de las N partículas del sistema no cambia. Con el objeto de evaluar $\Delta U(\mathbf{r}, n)$ para una inserción aceptable, hemos de calcular:

- (i) Los cambios en las interacciones intermoleculares entre las N partículas del sistema $\Delta U_{inter,N}$, debido a que los valores de n_i cambiarán para cada partícula cuya ρ_i resulte afectada por la inserción.
 - (ii) La energía intramolecular de la partícula insertada.
 - (iii) Las interacciones intermoleculares entre la partícula insertada y las partículas del sistema. No se requiere recalculer nuevamente todas las interacciones de par, puesto que en este momento los cambios en $n(\rho_i)$ son pequeños desde el punto de vista de las interacciones moleculares.
-

Para una inserción aceptable dada, el cambio en el índice del potencial δn_i viene dado por:

$$\delta n_i = n(\rho_{i,test}) - n(\rho_i) \quad (2.57)$$

donde $\rho_{i,test}$ corresponde a la densidad de volumen *equivalente* para la partícula i en el sistema de $N + 1$ partículas. El cambio de las interacciones moleculares δu_i , entre las N partículas controladas por el índice del potencial n_i será, en muy buena aproximación:

$$\delta u_i = u'_i \delta n_i + \frac{u''_i}{2} (\delta n_i)^2, \quad (2.58)$$

con u_i :

$$u_i = \frac{1}{2} \sum_{(j \neq i)} v(r_{ij}, n_i), \quad (r_{ij} \geq \sigma) \quad (2.59)$$

$$\Delta U_{inter,N} = \sum_{i=1}^N \left[u'_i \delta n_i + \frac{u''_i}{2} (\delta n_i)^2 \right] \quad (2.60)$$

donde u'_i y u''_i son la primera y segunda derivada de u_i respecto a n_i en el sistema con N partículas. Las derivadas se calculan para cada partícula antes de realizar una serie de intentos de inserción.

Después de evaluar la densidad local alrededor de la partícula de prueba, el cálculo de $\Delta U_{intra,N+1}$ es directo.

Un esquema del algoritmo utilizado para realizar el test de inserción es el siguiente:

- (i) Evaluación de la densidad local alrededor de la partícula de prueba y cálculo de la densidad de volumen equivalente ρ_{N+1} .
- (ii) Cálculo de los cambios en las densidades locales de las N partículas del sistema, debidos a la inserción de la partícula de prueba y los valores de $\rho_{i,test}$.
- (iii) Cálculo de los cambios de los términos de energía intermolecular adscritos a las partículas del sistema $\Delta U_{inter,N}$, e interacciones de estas partículas con la partícula de prueba en términos de los nuevos índices de potencial n_i del sistema de N partículas.
- (iv) Evaluación de la interacción intermolecular de la partícula de prueba, y sus derivadas primera y segunda con respecto a n_{N+1} , para $n_{N+1} = n(\rho_{N+1})$.

- (v) Determinación de K_α y n_α como en los movimientos internos y uso de éstos para escoger un valor de n_{N+1}
- (vi) Cálculo de la energía intramolecular de la partícula de prueba y de las interacciones intermoleculares que dependen de n_{N+1} , para finalmente calcular $\beta\Delta U_{ins}$.

De acuerdo con este esquema y de la condición de equivalencia con los sistemas que presentan interacciones dependientes de la densidad global en el límite homogéneo, la parte configuracional del potencial químico puede calcularse por:

$$e^{-\beta(\mu-\mu^0)} = \left\langle \sqrt{\frac{K}{K_\alpha}} \exp[-\beta\Delta U_{ins}] \right\rangle_\alpha \quad (2.61)$$

2.5.4. Resultados

Hemos realizado una serie de simulaciones para diferentes temperaturas y densidades con índices del potencial fijos y $r_c = 5,1\sigma$, con el objeto de obtener la línea binodal en un procedimiento de simulación con densidad global. De este modo puede determinarse la curva de equilibrio líquido-vapor, a partir de potenciales químicos, haciendo uso de simulaciones con $N = 256$. Los valores de la temperatura inversa reducida t^{-1} y el índice de potencial n considerados, están en los rangos $[0,7 - 1,0]$ y $[3,2 - 3,6]$, respectivamente. Los resultados de la línea de equilibrio líquido-vapor pueden ajustarse, para fluidos con interacciones independientes de la densidad, de acuerdo con la ley de diámetros rectilíneos y de escalado en la densidad (Stanley, 1971):

$$\frac{\rho_l\sigma^3 + \rho_v\sigma^3}{2} = b_0 + b_t\frac{1}{t} + b_n n, \quad (2.62)$$

$$\rho_l\sigma^3 - \rho_v\sigma^3 = \left[a_0 + a_t\frac{1}{t} + a_n n \right]^{1/\beta'}, \quad (2.63)$$

donde ρ_l y ρ_v son las densidades en la coexistencia de la fase líquida y vapor, y se ha tomado el exponente β' como un parámetro ajustable. Un ajuste de mínimos cuadrados ponderado de los datos, lleva a que: $b_0 = 0,420764$, $b_t = 0,329877$, $b_n = -0,104065$, $\beta' = 0,3842$, $a_0 = 0,872437$, $a_t = 1,728806$ y $a_n = -0,618653$.

Se obtuvieron los límites de metaestabilidad para el fluido de potencial (2.17), con $\alpha = 5,7v_{HS}$, $n(0) = 3,2$, y $r_c = 5,1\sigma$, en función de la densidad, buscando las

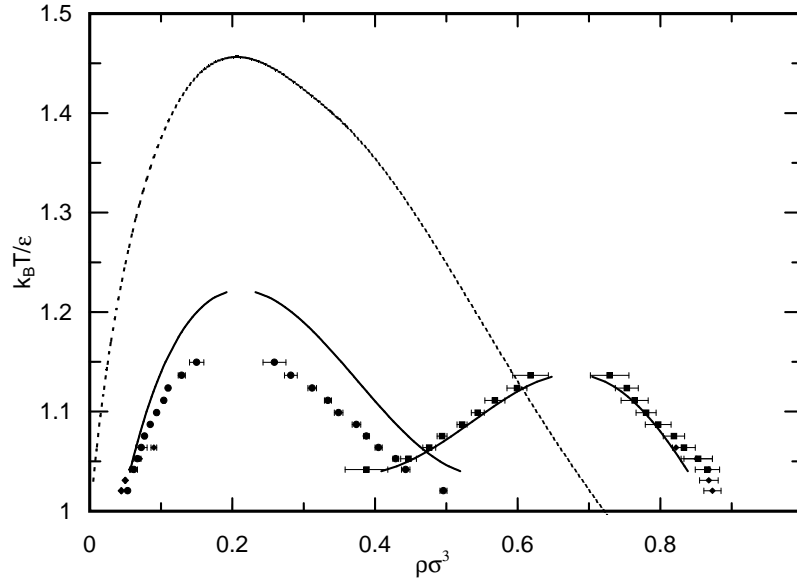


Figura 2.10: Equilibrio de fases fluidas en el plano densidad–temperatura, para el potencial truncado en $r_c = 5,1\sigma$ con parámetros $\alpha = 5,7v_{HS}$ y $n(0) = 3,2$. Los puntos representan resultados obtenidos a partir de la técnica de simulación con densidad local, y la línea continua el equilibrio en primer orden del desarrollo a alta temperatura. La línea de puntos indica la región en la que nos vimos obligados a utilizar el criterio de densidad local en la técnica de simulación.

temperaturas T a las que $\rho = \rho_v(T, n(\rho))$ o bien $\rho = \rho_l(T, n(\rho))$. Los resultados se muestran en línea de puntos de la figura 2.10

Los resultados de simulación confirman la existencia de polimorfismo líquido en el modelo de potencial (2.12) y (2.15), en concordancia con las predicciones de la teoría perturbativa.

La estrategia que ha sido desarrollada para la simulación con densidades locales en dicho modelo de potencial, es de gran significación para el análisis de las transiciones de fase en disoluciones coloidales y metales líquidos, puesto que la descripción de estos sistemas usualmente implica el uso de potenciales dependientes de la densidad (Grimson y Sibert, 1991; Roij *et. al.*, 1999).

Las discrepancias observadas entre las predicciones de la RHNC y la simulación, indican que la predicción de la separación de fases mediante IETs ha de hacerse con

mucha cautela en potenciales dependientes de la densidad. Es, en cualquier caso, el estudio de la energía libre —ver, por ejemplo Clément-Cottuz *et. al.* (2002)— la que puede conducirnos a resultados fiables, así como el uso de una termodinámica consistente con ésta.

Capítulo 3

Fluidos complejos multicomponentes

3.1. *Introducción*

El tratamiento completo desde el punto de vista mecanoestadístico del fluido complejo es prácticamente imposible debido al gran número, y en ciertos casos, a la asimetría de las especies que lo constituyen. Su aproximación teórica se simplifica enormemente mediante un modelo unicomponente u OCM (del inglés, One Component Model), en el que únicamente se consideran las partículas mesoscópicas de una de las especies. Dichas partículas están sometidas a una interacción efectiva, que dará cuenta no sólo de las interacciones directas entre sí, sino también del efecto indirecto que producen el resto de las especies del fluido.

En un OCM, las interacciones coloidales dependen del estado. Para poder obtener resultados termodinámicamente consistentes en el tratamiento de la teoría de fluidos simples aplicada a los OCMs, desarrollaremos una termodinámica estadística adecuada a los potenciales efectivos dependientes del estado.

3.2. *Modelo unicomponente efectivo*

Mostramos a continuación una posible estrategia de reducción del sistema multicomponente a un OCM. Se trata de la integración de los grados de libertad del resto de las especies en la función de partición total. Consideraremos, sin falta de generalidad, que el fluido consta sólo de dos componentes clásicos, esto es, que la longitud de onda de de Broglie para cada componente α de masa m_α ($\alpha = 1, 2$), es mucho menor que la distancia media entre las partículas:

$$\Lambda_\alpha = \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m_\alpha} \right)^{1/2} \ll \rho^{-1/3} \quad (3.1)$$

3.2.1. *Sistema multicomponente*

Sea una mezcla, encerrada en un volumen V a temperatura T , formada por N_1 partículas grandes de masa M (tipo 1), y por N_2 partículas pequeñas de masa m (tipo 2). Las densidades de ambas componentes son $\rho_{1,2} = N_{1,2}/V$.

Las coordenadas y los momentos de las partículas vienen dadas por los conjuntos $\{\mathbf{R}_i\}$ y $\{\mathbf{P}_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N_1$) para las tipo 1, y por $\{\mathbf{r}_j\}$ y $\{\mathbf{p}_j\}$ ($j = 1, 2, \dots, N_2$) para

las tipo 2. Dicho sistema viene caracterizado por el hamiltoniano:

$$H = H_{11} + H_{22} + H_{12} \quad (3.2)$$

donde $H_{\alpha\beta}$ contiene únicamente las interacciones entre las especies α y β , y si todas ellas son de par aditivas y con simetría radial:

$$H_{11} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=i+1}^{N_1} v_{11}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) \quad (3.3)$$

$$H_{22} = \sum_{i=1}^{N_2} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=i+1}^{N_2} v_{22}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3.4)$$

$$H_{12} = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} v_{12}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3.5)$$

La función de partición en la colectividad canónica:

$$\begin{aligned} Q(N_1, N_2, V, T) &= \frac{h^{-3N_1} h^{-3N_2}}{N_1! N_2!} \int d\mathbf{P}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_2} d\mathbf{R}^{N_1} d\mathbf{r}^{N_2} e^{-\beta(H_{11} + H_{22} + H_{12})} \\ &= \frac{\Lambda^{-3N_1}}{N_1!} \frac{\Lambda^{-3N_2}}{N_2!} Z(N_1, N_2, V, T) \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde hemos integrado la parte cinética de ambas especies —que depende de los momentos— y definido la parte configuracional:

$$Z(N_1, N_2, V, T) = \int d\mathbf{R}^{N_1} d\mathbf{r}^{N_2} e^{-\beta V_{11}(\{\mathbf{R}\})} e^{-\beta[V_{22}(\{\mathbf{r}\}) + V_{12}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})]} \quad (3.7)$$

Podemos definir la función de partición parcial $Q_2(\{\mathbf{R}\})$ y la correspondiente integral de configuración parcial $Z_2(\{\mathbf{R}\})$ para las partículas tipo 2¹:

$$Q_2(\{\mathbf{R}\}) = \frac{h^{-3N_2}}{N_2!} \int d\mathbf{p}^{N_2} d\mathbf{r}^{N_2} e^{-\beta[H_{22}(\{\mathbf{r}\}) + H_{12}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})]} = Q_2^{id} \frac{Z_2(\{\mathbf{R}\})}{V^{N_2}} \quad (3.9)$$

¹Introducimos el factor V^{N_2} para poder expresar la función de partición parcial como producto de la parte ideal y de la de exceso, y tenemos en cuenta que para los $3N_2$ grados de libertad debidos a los momentos $\{\mathbf{p}_i\}$ ($i = 1, \dots, N_2$):

$$\int d\mathbf{p}^{N_2} e^{-\beta \sum_{i=1}^{N_2} \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}} = (2\pi m k_B T)^{3N_2/2} = \Lambda^{-3N_2} h^{3N_2} \quad (3.8)$$

$$Z_2(\{\mathbf{R}\}) = \int d\mathbf{r}^{N_2} e^{-\beta[V_{22}(\{\mathbf{r}\}) + V_{12}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})]} \quad (3.10)$$

de modo que integrando los grados de libertad de las partículas tipo 2 mientras mantenemos las coordenadas de las tipo 1 en posiciones fijas, podemos escribir la función de partición total en términos de la parcial:

$$Q(N_1, N_2, V, T) = \frac{h^{-3N_1}}{N_1!} \int d\mathbf{P}^{N_1} d\mathbf{R}^{N_1} e^{-\beta H_{11}} Q_2(\{\mathbf{R}\}) \quad (3.11)$$

3.2.2. *Hamiltoniano efectivo*

Para diseñar un modelo unicomponente constituido por las N_1 partículas grandes, cuya función de partición $Q(N_1, V, T)$, coincida con la del sistema original multicomponente $Q(N_1, N_2, V, T)$ en el límite termodinámico, se introduce la definición de un Hamiltoniano efectivo H^{eff} para el que:

$$e^{-\beta H^{\text{eff}}} \equiv \frac{h^{-3N_2}}{N_2!} \int d\mathbf{P}^{N_2} d\mathbf{r}^{N_2} e^{-\beta H(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{r}\})} \quad (3.12)$$

de modo que en el límite termodinámico:

$$Q(N_1, V, T) = \frac{h^{-3N_1}}{N_1!} \int d\mathbf{P}^{N_1} d\mathbf{R}^{N_1} e^{-\beta H^{\text{eff}}} \quad (3.13)$$

Así pues, el Hamiltoniano efectivo del OCM formado por las partículas tipo 1, que depende sólo de las coordenadas y de los momentos de éstas:

$$H^{\text{eff}} \equiv H_{11}(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{P}\}) - k_B T \ln Q_2(\{\mathbf{R}\}) \quad (3.14)$$

poniéndose de manifiesto que se trata de una mezcla entre un Hamiltoniano puro para las N partículas tipo 1, y la energía libre de un fluido inhomogéneo formado por las partículas tipo 2, en el campo externo inducido por las tipo 1 que se encuentran fijas en las posiciones $\{\mathbf{R}\}$. Esta energía libre depende del estado termodinámico del sistema, y en principio no proviene de la superposición de interacciones de par aditivas.

Podemos por tanto escribir la energía libre de Helmholtz del OCM formado por $N_1 = N$ partículas:

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) \quad (3.15)$$

donde

$$Q(N, V, T) = \frac{h^{-3N}}{N!} \int d\mathbf{P}^N d\mathbf{R}^N e^{-\beta \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + V_N(\{\mathbf{R}\}) + F_2 \right]} \quad (3.16)$$

$$F_2 = -k_B T \ln Q_2(\{\mathbf{R}\}) \quad (3.17)$$

3.2.2.1. Estructura del Hamiltoniano efectivo

Aunque la definición del Hamiltoniano efectivo es exacta, en la práctica sólo puede calcularse en casos muy especiales. Nos detenemos a considerar su estructura, con el fin de poder establecer alguna aproximación.

De la definición (3.14) puede escribirse:

$$H^{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{i<j}^{N_1} v_{11}(R_{ij}) + k_B T V [\rho_2 \ln(\rho_2 \Lambda_2^3) - \rho_2] + \tilde{V}(\{\mathbf{R}\}; N_1, N_2, V, T) \quad (3.18)$$

donde $v_{11}(R_{ij})$ es la interacción entre cada par de partículas grandes (i, j) que se encuentran a una distancia $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$, el tercer sumando es la contribución del gas ideal de las partículas pequeñas a la energía libre y el cuarto, que contiene todas las contribuciones no triviales de la interacción entre las partículas, puede escribirse:

$$\tilde{V}(\{\mathbf{R}\}; N_1, N_2, V, T) = -k_B T \ln \frac{Z_2(\{\mathbf{R}\})}{V^{N_2}} \quad (3.19)$$

Dijkstra *et. al.* (1998a, 1999,a,b) demostraron, mediante un desarrollo en términos de las funciones de Mayer, que:

$$\begin{aligned} -k_B T \ln \frac{Z_2(\{\mathbf{R}\})}{V^{N_2}} &= V \tilde{v}_0(\rho_1, \rho_2, T) \\ &+ \sum_{i=1}^{N_1} \tilde{v}_1(\mathbf{R}_i; \rho_1, \rho_2, T) \\ &+ \sum_{i<j}^{N_1} \tilde{v}_2(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|; \rho_1, \rho_2, T) \\ &+ \sum_{i<j<k}^{N_1} \tilde{v}_3(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|, |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|, |\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_i|; \rho_1, \rho_2, T) \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (3.20)$$

donde \tilde{v}_p representan las interacciones efectivas de p cuerpos entre las partículas.

Concluimos pues, que el último término del Hamiltoniano efectivo (3.18), se descompone en un término dependiente del estado² e independiente de las coordenadas

²La dependencia del estado termodinámico nos permitirá modificar las interacciones efectivas a través de pequeños cambios en la densidad y la temperatura.

de las partículas, más una serie de términos cada uno de los cuales depende además de las coordenadas individuales de las partículas tipo 1, los pares, los tripletes...³

3.2.3. Aproximación de potencial de par

Dado que los términos no nulos en (3.20) representan interacciones entre dos, tres o más partículas, resulta plausible truncar la serie en los términos de orden superior al segundo (es decir, $\tilde{v}_p = 0, \forall i \geq 3$). Es la llamada *aproximación de potencial de par*, en la que el sistema resultante interactúa de modo efectivo únicamente mediante potenciales de par⁴.

En definitiva, el Hamiltoniano efectivo en esta aproximación:

$$H^{\text{eff}} = \sum_{i=1}^{N_1} \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{i < j}^{N_1} v^{\text{eff}}(R_{ij}; \rho_1, \rho_2, T) + \Phi_0 \quad (3.21)$$

donde el potencial efectivo v^{eff} es el potencial de interacción entre las partículas grandes, suma de las interacciones directas $v_{11}(r)$ y de las mediadas a través de las partículas pequeñas, $\tilde{v}_2(r; \rho_1, \rho_2, T)$:

$$v^{\text{eff}}(r; \rho_1, \rho_2, T) = v_{11}(r) + \tilde{v}_2(r; \rho_1, \rho_2, T) \quad (3.22)$$

y donde Φ_0 es el llamado, por su carácter extensivo, *término de volumen*. Éste incluye la contribución ideal de las partículas pequeñas y el término $V\tilde{v}_0(\rho_1, \rho_2, T)$:

$$\Phi_0 = k_B TV [\rho_2 \ln(\rho_2 \Lambda_2^3) - \rho_2] + V\tilde{v}_0(\rho_1, \rho_2, T) \quad (3.23)$$

Hay que subrayar que el término de volumen, que no depende de las coordenadas ni de los momentos de las partículas, no tiene repercusión alguna sobre la estructura de las partículas grandes, que viene determinada únicamente por el potencial efectivo de par. Ello es debido a que al calcular la función densidad de dos partículas en el OCM, tanto el término de volumen como la energía cinética, se cancelan.

³En los fluidos isótropos es necesario que $\tilde{v}_1(\mathbf{R}_i; \rho_1, \rho_2, T) = 0$ para que se conserve la simetría traslacional de la mezcla en el OCM.

⁴Podemos decir que en general esta aproximación fallará para muy altas concentraciones de las partículas grandes o cuando éstas tengan una elevada polarizabilidad y el sistema esté cargado. Los efectos de muchos cuerpos pueden quedar implícitos dentro de parámetros del potencial efectivo.

Sin embargo Φ_0 contribuye al cálculo de la energía libre del OCM y por tanto a las propiedades termodinámicas en el equilibrio. Existirá, pues, una contribución del término de volumen a la presión y al potencial químico, que puede resultar fundamental en la determinación del diagrama de fases.

La determinación de Φ_0 no es posible, a pesar de su aparente importancia para el cálculo de la termodinámica, ni mediante métodos experimentales ni tampoco por simulación estándar. Ambas herramientas proporcionan únicamente información acerca de magnitudes resultantes de promedios estadísticos en los que, para cualquier función de las coordenadas de las partículas del modelo unicomponente:

$$\langle O \rangle = \frac{\int d\mathbf{P}^{N_1} d\mathbf{R}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_2} d\mathbf{r}^{N_2} O(\{\mathbf{P}\}, \{\mathbf{R}\}) e^{-\beta H}}{\int d\mathbf{P}^{N_1} d\mathbf{R}^{N_1} d\mathbf{p}^{N_2} d\mathbf{r}^{N_2} e^{-\beta H}} = \frac{\int d\mathbf{P}^{N_1} d\mathbf{R}^{N_1} O(\{\mathbf{P}\}, \{\mathbf{R}\}) e^{-\beta H^{\text{eff}}}}{\int d\mathbf{P}^{N_1} d\mathbf{R}^{N_1} e^{-\beta H^{\text{eff}}}} \quad (3.24)$$

dicho término Φ_0 se cancela.

Tampoco es inmediato el cálculo de Φ_0 mediante métodos teóricos. Algunos autores lo han estimado para diferentes sistemas y aproximaciones, como es el caso de Roij *et. al.* (1999) de cuyos resultados, para las disoluciones coloidales, haremos uso en el apartado 4.2.

3.2.3.1. Sistema multicomponente versus OCM

Hemos visto que, por construcción, la función de partición del sistema original multicomponente coincide con la del nuevo modelo efectivo unicomponente. En la aproximación de par, esto será cierto en la medida en que la serie (3.20) pueda truncarse al nivel de las interacciones pares. Esto significa que el modelo unicomponente, salvo aproximaciones, preservará la termodinámica. Como puede verse en (3.24), se conservan los valores esperados de todo operador $O(\{\mathbf{R}\}, \{\mathbf{P}\})$ cuyos valores dependan únicamente de los momentos y de las coordenadas de las partículas del modelo unicomponente.

De todo esto se infiere que, en lo que respecta a las partículas del tipo 1, la descripción del OCM mediante un Hamiltoniano H^{eff} exacto es totalmente equivalente al sistema mezcla original. Las funciones de distribución $g_{11}(r; \rho, T)$, que implican correlaciones entre partículas del tipo 1, deberían coincidir también en ambas descripciones.

El problema radica en la aproximación de par efectivo, que hace que la función

de distribución radial $g_{11}(r; \rho, T)$ ya no resulte idéntica a la original. Sin embargo, dicha aproximación en principio tiene grandes ventajas, dado que las ecuaciones que relacionan la estructura con la termodinámica, para los potenciales de par de los fluidos simples, pueden trasladarse fácilmente a la descripción efectiva unicomponente. Esto tiene como consecuencia el que la formulación habitual del teorema de fluctuación (1.78) no sea válida para el sistema efectivo.

3.3. *Termodinámica OCM*

Hemos visto las simplificaciones que permiten aproximar el Hamiltoniano de un sistema complejo al de un fluido unicomponente representado por sus constituyentes principales. Y cómo dichos constituyentes interaccionan mediante potenciales de par dependientes del estado.

Ahora veremos cómo al trabajar con potenciales efectivos de par dependientes del estado $v(r; \rho, T)$, las ecuaciones que relacionan la estructura y la termodinámica del fluido efectivo no son totalmente análogas a las de los fluidos simples. Estudiaremos un modelo simplificado en el que la dependencia en la temperatura sea despreciable, por lo que omitimos la dependencia en T .

3.3.1. *Propiedades estructurales*

En un sistema homogéneo, la dependencia en la densidad del potencial de par efectivo no está relacionada con la configuración instantánea de las partículas sino que puede considerarse como un parámetro externo (Tejero y Baus, 2003). De aquí que, en el OCM con potencial de par efectivo $v(r; \rho)$, podamos dar como válidas las expresiones funcionales de los desarrollos del virial para las funciones de correlación en los fluidos simples, siempre que mantengamos la dependencia implícita del potencial en ρ :

$$c(r; \rho) = \sum_{m=0}^{\infty} \rho^m c_m(r; [v(\rho)]) \quad (3.25)$$

$$g(r; \rho) = \sum_{m=0}^{\infty} \rho^m g_m(r; [v(\rho)]) \quad (3.26)$$

de modo que si denotamos ρ_0 como la densidad que aparece como parámetro en el

hamiltoniano efectivo, se cumple:

$$c(r; \rho; [v(\rho_0)]) = \sum_{m=0}^{\infty} \rho^m c_m(r; [v(\rho_0)]) \quad (3.27)$$

$$g(r; \rho; [v(\rho_0)]) = \sum_{m=0}^{\infty} \rho^m g_m(r; [v(\rho_0)]) \quad (3.28)$$

donde $c(r; \rho)$ es la función de correlación directa asociada a $g(r; \rho)$ y $c(r; \rho; [v(\rho_0)])$ la asociada a $g(r; \rho; [v(\rho_0)])$, mediante la ecuación de Ornstein–Zernike (1.79). En el espacio de Fourier:

$$1 + \rho \tilde{h}(k; \rho; [v(\rho_0)]) = [1 - \rho \tilde{c}(k; \rho; [v(\rho_0)])]^{-1} \quad (3.29)$$

3.3.2. Energía libre

3.3.2.1. Proceso de carga en el potencial

La energía libre de Helmholtz por partícula del fluido complejo, en la descripción unicomponente con potencial par efectivo $v(r; \rho)$:

$$f(\rho) = f^{id}(\rho) + f^{ex}(\rho) + \phi_0(\rho) \quad (3.30)$$

donde $f^{id}(\rho)$ y $f^{ex}(\rho)$ son la parte ideal y de exceso de la energía libre por partícula y ϕ_0 es el término de volumen por partícula:

$$\phi_0 = k_B T [\rho_2 \ln(\rho_2 \Lambda_2^3) - \rho_2] + \tilde{v}_0(\rho_1, \rho_2) \quad (3.31)$$

Para el cálculo de la energía libre de exceso partimos del hecho de que, en los fluidos complejos con potencial de par efectivo dependiente de la densidad, se conserva la expresión formal de la energía potencial. De aquí que la definición de la densidad de dos partículas $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ como derivada funcional de la energía libre de exceso respecto del potencial, se mantenga según (Evans, 1979):

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \frac{\delta F^{ex}[v(\rho)]}{\delta v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho)} \quad (3.32)$$

de donde puede obtenerse la energía libre de exceso por partícula mediante un proceso de carga en la interacción. Integrando (3.32) a lo largo de un potencial de carga $\alpha v(r; \rho)$

cuya función de distribución radial es $g(r; \rho|\alpha)$, a partir del gas ideal ($\alpha = 0$) y hasta el fluido de potencial $v(r, \rho)$ ($\alpha = 1$), se tiene que:

$$f^{ex}(\rho) = \frac{1}{2}\rho \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} g(r; \rho|\alpha) v(r; \rho) \quad (3.33)$$

A partir de esta integral se obtienen, en las aproximaciones HNC y RHNC, expresiones funcionales para energía libre de exceso equivalentes a las de los fluidos simples, en términos de las funciones de correlación (ver Apéndice C).

3.3.2.2. Proceso de carga en la densidad

La función de correlación directa de la ecuación de Ornstein–Zernike puede definirse como la segunda derivada funcional de la energía libre de exceso respecto de la densidad local (Evans, 1979):

$$c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\delta^2 \beta F^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \quad (3.34)$$

Sin embargo, en el OCM con potencial de par efectivo $v(r; \rho)$ asociado a un fluido complejo, no está claro a priori si esta derivada podría involucrar también a la dependencia del potencial efectivo en la densidad.

Por otro lado, el proceso de carga en la densidad ha de ser equivalente al proceso de carga en la interacción; de aquí que en los fluidos simples los coeficientes de los desarrollos del virial de la energía libre, obtenidos por ambos procesos de carga, sean idénticos. Si en el OCM del fluido complejo mantenemos la forma del funcional para los coeficientes obtenidos en los fluidos simples (en términos, éstos, de las funciones de Mayer del correspondiente potencial independiente de la densidad), podemos garantizar que la igualdad de los coeficientes del virial se mantiene (Tejero y Baus, 2003). Para ello, la carga en la densidad no debe actuar sobre el parámetro del potencial efectivo ρ , que considera independiente del proceso de carga.

En definitiva, la energía libre de exceso por partícula $f^{ex}(\rho)$, puede obtenerse mediante un proceso de carga de la función densidad local $\xi \rho(\mathbf{r})$ ($0 \leq \xi \leq 1$). Integrando la ecuación (3.34) desde el gas ideal $\rho(\mathbf{r}) = 0$ al fluido uniforme de densidad $\rho(\mathbf{r}) = \rho$, y fijando el parámetro ρ del potencial $v(r, \rho)$:

$$f^{ex}(\rho) = k_B T \rho \int_0^1 d\xi (\xi - 1) \int d\mathbf{r} c(r; \xi \rho; [v(\rho)]) \quad (3.35)$$

de modo que, introduciendo el desarrollo parcial de la función de correlación directa (3.25) en (3.35):

$$f^{ex}(\rho) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n B_n([v(\rho)]) \quad (3.36)$$

$$B_n([v(\rho)]) = -\frac{k_B T}{n(n+1)} \int d\mathbf{r} c_{n-1}(r; [v(\rho)]) \quad (3.37)$$

y $B_n([v])$ es el mismo funcional del potencial de par $v(r)$ de un fluido simple.

Para comparar ambos procesos de carga, introducimos el desarrollo parcial de la función de distribución radial (3.26) en (3.33), obteniendo el siguiente desarrollo parcial de la energía libre de exceso:

$$f^{ex}(\rho) = \sum_{n=1}^{\infty} \rho^n B_n([v(\rho)]) \quad (3.38)$$

$$B_n([v(\rho)]) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} v(r; \rho) \int_0^1 d\alpha g_{n-1}(r; [\alpha v(\rho)]) \quad (3.39)$$

y $B_n([v])$ es de nuevo el mismo funcional que correspondería al potencial $v(r)$ de un fluido simple. Introduciendo (3.27)-(3.28) en (3.37) y (3.39), se comprueba que para los n primeros coeficientes coinciden.

Concluimos que la derivada funcional de la energía libre respecto de las funciones densidad local de una partícula, no puede dar cuenta de la dependencia explícita del parámetro ρ en el potencial $v(r; \rho)$. Para que en el OCM de un fluido complejo ambos procesos de carga sean equivalentes, la carga en la interacción se realiza a densidad constante, mientras que la carga en la densidad se ha de realizar a potencial constante:

■ Proceso de carga en la interacción

- El potencial se carga a densidad constante.
- Para obtener $f^{ex}(\rho)$ (3.33), se calcula $g(r; \rho|\alpha)$ de $\alpha v(\rho)$ ($0 \leq \alpha \leq 1$).

■ Proceso de carga en la densidad

- La carga en la densidad no afecta a la dependencia en ρ del potencial; ρ se considera un parámetro externo.
 - Para obtener $f^{ex}(\rho)$ (3.35), se calcula $c(r; \xi\rho; [v(\rho)])$ ($0 \leq \xi \leq 1$) de $v(\rho)$.
-

3.3.3. Presión y compresibilidad isoterma

3.3.3.1. Ecuación de la presión

La presión de exceso p^{ex} puede calcularse por derivación de la expresión exacta para la energía libre de exceso (3.33), de donde:

$$\begin{aligned} p^{ex} &= \frac{1}{2}\rho^2 \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} v(r; \rho) \left[g(r; \rho|\alpha) + \rho \frac{\partial g(r; \rho|\alpha)}{\partial \rho} \right] \\ &+ \frac{1}{2}\rho^3 \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} \frac{\partial v(r; \rho)}{\partial \rho} g(r; \rho|\alpha) \end{aligned} \quad (3.40)$$

y dada la dependencia de $g(r; \rho|\alpha)$ en la densidad, hay dos tipos de contribuciones: una debida al cambio de estado con el parámetro ρ del potencial fijo, y otra debida al cambio de dicho parámetro a densidad del fluido constante.

La aplicabilidad de (3.40) es limitada, dada la existencia de la derivada de $g(r; \rho|\alpha)$. Por ello recurrimos a la ecuación del virial, en la que la energía potencial depende del volumen a través de las posiciones de las partículas (se reescala el espacio de configuración según $\mathbf{r}_{ij} = V^{1/3}\mathbf{s}_{ij}$), pero también a través del parámetro densidad:

$$p^{ex} = - \left\langle \frac{\partial V_N(\mathbf{r}^N)}{\partial V} \right\rangle = - \frac{1}{2V} \left\langle \sum_{ij} \left[\frac{1}{3} r_{ij} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} - \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right] v(r_{ij}, \rho) \right\rangle \quad (3.41)$$

y en términos de la función de distribución del potencial de par efectivo, la ecuación de la presión:

$$p = \rho k_B T - \frac{1}{2}\rho^2 \int d\mathbf{r} g(r; \rho) \left(\frac{1}{3} r \frac{\partial}{\partial r} - \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) v(r; \rho) + p_0(\rho) \quad (3.42)$$

ecuación en la que $p_0(\rho)$ representa la contribución del término de volumen a la presión. Los dos primeros términos representan la ecuación de estado de Ascarelli y Harrison (1969) aplicada anteriormente a los metales líquidos, que corresponde a la ecuación del virial generalizada a potenciales dependientes de la densidad (2.20).

3.3.3.2. Ecuación de la compresibilidad

La base de la ecuación de la compresibilidad en los fluidos simples consiste en un proceso de carga en la densidad. Ahora bien, hemos visto que la particularidad de

los potenciales efectivos de par dependientes de la densidad es el que la carga en la densidad induce a su vez una carga en la interacción. Esto es, al calcular la energía de exceso por partícula mediante la integración de la función de correlación directa del potencial de carga, los términos de la función total de correlación también contribuiría a la energía $f^{ex}(\rho)$.⁵

Esto puede mostrarse formalmente mediante un proceso de carga secuencial. Cargamos primero en la densidad, hasta alcanzar la densidad ρ deseada para un potencial inicial de referencia $v_0(r) \equiv v(r; \rho = 0)$ que no depende del estado. A continuación cargamos las interacciones hasta alcanzar el potencial dependiente de la densidad $v(r, \rho)$ mediante el parámetro α ($0 \leq \alpha \leq 1$):

$$v(r; \rho|\alpha) \equiv v_0(r) + \alpha[v(r; \rho) - v_0(r)] \quad (3.43)$$

La energía libre por partícula puede escribirse:

$$f(\rho) = f_0(\rho) + \frac{1}{2}\rho \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} g(r; \rho|\alpha)[v(r; \rho) - v_0(r)] \quad (3.44)$$

donde $g(r; \rho|\alpha)$ es la función de distribución radial asociada al potencial $v(r; \rho|\alpha)$ y $f_0(\rho)$ es la energía libre para el potencial de referencia $v_0(r)$, obtenida en un proceso inicial de carga en la densidad.

Al cargar $v(r; \xi\rho|\alpha)$ en el parámetro α a densidad $\xi\rho$ fija, la derivada de la transformada de Fourier de la función de correlación directa para el vector de onda cero $\tilde{c}'(0; \xi\rho|\alpha)$, cumple la siguiente relación:

$$\tilde{c}_0(0; \xi\rho) = \tilde{c}(0; \xi\rho) - \int_0^1 d\alpha \tilde{c}'(0; \xi\rho|\alpha) \quad (3.45)$$

donde $\tilde{c}_0(0; \xi\rho)$ y $\tilde{c}(0; \xi\rho)$ corresponden a las funciones de correlación directas del potencial de referencia $v_0(r)$ y del potencial $v(r; \xi\rho)$, respectivamente. Introduciendo la expresión de $f_0(\rho)$ y con (3.45), tenemos que:

$$\beta f^{ex}(\rho) = \rho \int_0^1 d\xi (\xi - 1) \int d\mathbf{r} c(r; \xi\rho) + b(\rho) \quad (3.46)$$

⁵En los potenciales independientes de la densidad, éstos pueden cargarse en las interacciones a densidad constante y viceversa. Para los potenciales dependientes de la densidad, el fluido puede ser cargado en las interacciones a densidad constante, pero no en la densidad a interacciones constantes.

con:

$$\begin{aligned}
 b(\rho) &= -\rho \int_0^1 d\xi (\xi - 1) \int_0^1 d\alpha [1 + \xi \rho \tilde{h}(0; \xi \rho | \alpha)]^{-2} \tilde{h}'(0; \xi \rho | \alpha) \\
 &+ \frac{1}{2} \rho \beta \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} [v(r; \rho) - v_0(r)] g(r; \rho | \alpha)
 \end{aligned} \tag{3.47}$$

siendo $\tilde{h}(0; \xi \rho | \alpha)$ la función de correlación que corresponde, por la ecuación OZ, a $\tilde{c}(0; \xi \rho | \alpha)$.

La ecuación de compresibilidad quedará entonces:

$$\frac{\beta}{\rho \chi_T(\rho)} = 1 - \rho \tilde{c}(0; \rho) + 2\rho \frac{\partial b(\rho)}{\partial \rho} + \rho^2 \frac{\partial^2 b(\rho)}{\partial \rho^2} + \frac{\partial p_0(\rho)}{\partial \rho} \tag{3.48}$$

donde $\chi_T(\rho)$ es el coeficiente de compresibilidad isoterma y el término $\partial p_0(\rho)/\partial \rho$ representa la contribución del término de volumen.

Se observa una vez más que en la representación de los fluidos complejos mediante un fluido de potencial de par efectivo dependiente de la densidad, y a diferencia de lo que ocurre en los fluidos simples, los estados termodinámicos en los que el coeficiente de compresibilidad isoterma diverge no coinciden con aquellos en los que la función de correlación $\tilde{h}(0; \rho)$ diverge. Ello resulta del proceso de reducción del sistema multicomponente a un sistema unicomponente efectivo.

Capítulo 4

Disoluciones coloidales estabilizadas en la carga

4.1. Introducción

Estudiamos las disoluciones estabilizadas en la carga mediante la teoría clásica DLVO, y según el modelo unicomponente desarrollado, en el capítulo anterior, para los fluidos complejos multicomponentes (ver Ruiz *et. al.*, 2003).

Para ello partiremos del llamado Modelo Primitivo o PM (del inglés, Primitive Model), en el que el disolvente polar se trata como un continuo de constante dieléctrica ϵ , y las especies iónicas se representan como esferas duras con distinta carga y tamaño. De este modo, el potencial de par promediado sobre el disolvente para el fluido multicomponente, consiste en un término de repulsión de esferas duras de corto alcance más las interacciones de Coulomb de largo alcance:

$$v(r_{ij}) = v_{HS}(r_{ij}) + \lambda \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

donde $v_{HS}(r_{ij})$ es la interacción de las esferas duras que representan el par de partículas (i, j) de cargas respectivas z_i y z_j , r_{ij} es la distancia entre los centros de las esferas y $\lambda = e^2/\epsilon k_B T$ es la longitud de Bjerrum, o distancia característica entre dos iones de carga e ($-e$ es la carga del electrón, que tomaremos como unidad de carga) en un fluido de constante dieléctrica ϵ a temperatura T .

En dicha disolución coloidal se encuentran, encerradas en un volumen V a temperatura T , N partículas coloidales esféricas de radio R , masa M y carga $-Ze$, uniformemente distribuida sobre la superficie del coloide. El fluido está constituido además por contraiones de carga $+e$, que pueden considerarse puntuales dado que su tamaño real es varios órdenes de magnitud menor que el de los coloides. Pueden añadirse N_s pares de iones monovalentes de carga $\pm e$, provenientes de una sal totalmente disociada, que se consideran también puntuales.

Así pues, la densidad media de los coloides será $\rho = N/V$ y la densidad total de microiones $\rho_m = N_m/V$, siendo N_m el número total de microiones (contraiones e iones de sal disociada). La densidad de contraiones libres es $\rho_c = Z\rho$ para garantizar la electroneutralidad, y la densidad de pares de iones de la sal monovalente añadida es $\rho_s = N_s/V$. De este modo, puede considerarse que la densidad de microiones es función de la densidad coloidal ρ , en virtud de la condición de electroneutralidad:

$$\rho_m = Z\rho + 2\rho_s \quad (4.2)$$

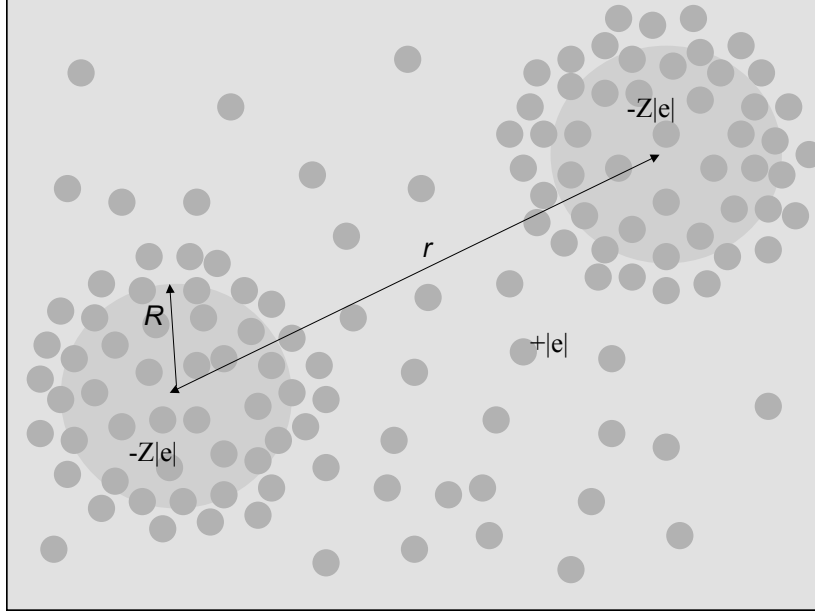


Figura 4.1: Par de partículas coloidales con carga $-Z|e|$ y radio R . Se encuentran separadas una distancia r en el seno de una dispersión estabilizada en la carga. Los círculos más pequeños representan a los contraiones, cada uno de los cuales tiene una carga $+|e|$ de signo opuesto. El disolvente es considerado un medio continuo.

4.2. Modelo

Hemos visto que en la reducción de un sistema complejo a un OCM en el que se considere el hamiltoniano efectivo exacto, se preserva el valor medio de la función densidad de dos partículas. Ahora bien, dado que el hamiltoniano efectivo exacto de un componente conserva la complejidad del sistema multicomponente, para disponer de expresiones matemáticamente tratables es necesario recurrir a alguna aproximación.

Roij *et. al.* (1999) obtuvieron —véase también Roij y Hansen (1997)— que, para las disoluciones coloidales estabilizadas en la carga, según el PM y considerando una aproximación de campo medio en el marco de las Teorías de Funcionales en la Densidad (Henderson, 1992), el hamiltoniano efectivo aproximado del OCM formado por N partículas coloidales de masa M y radio R :

$$H^{\text{eff}} = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{P}_j^2}{2M} + \sum_{i<j}^N v_{DLVO}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|; \rho, T) + \Phi_0(\rho, \rho_s, V, T) \quad (4.3)$$

donde $\Phi_0(\rho, \rho_s, V, T)$ es un término de volumen, \mathbf{R}_i y \mathbf{P}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) son las coordenadas y los momentos de las partículas coloidales, y $v_{DLVO}(r; \rho, T)$ es el potencial apantallado de Coulomb DLVO¹:

$$v_{DLVO}(r; \rho, T) = v_{HS}(r) + \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \Theta(r - 2R) \quad (4.4)$$

en el que r es la separación entre los centros de las esferas coloidales, $v_{HS}(r)$ es el potencial de un fluido de esferas duras de diámetro $2R$, $\Theta(r)$ es la función de Heaviside y κ es el parámetro de apantallamiento de Debye. Éste es el responsable de la dependencia del potencial efectivo en la densidad:

$$\kappa(\rho) = \sqrt{4\lambda\pi [Z\rho + 2\rho_s]} \quad (4.5)$$

y, a través de la dependencia en la longitud de Bjerrum λ , en la temperatura.

La expresión (4.4) para la energía de interacción de par, fue inicialmente obtenida por Derjaguin y Landau (1941) junto con Verwey y Overbeek (1948), y da cuenta de la exclusión de los contraiones por parte del interior de las esferas duras de radio R . Se observa que el alcance de las interacciones, que está limitado por la concentración de los microiones libres ρ_m , viene dado por la longitud de apantallamiento de Debye, κ^{-1} .

El término de volumen obtenido por Roij *et. al.* (1999) es:

$$\begin{aligned} \Phi_0(\rho, \rho_s, V, T) &= \kappa_B T V \rho_m [\ln(\rho_m \Lambda_m^3) - 1] - \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon R} \frac{N \kappa R}{1 + \kappa R} \\ &+ \kappa_B T \frac{\eta \bar{\rho}}{1 - \eta} V - \frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{\epsilon \kappa^2} (Z\rho)^2 V \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde Λ_m es la longitud de onda de de Broglie para los microiones, $\eta = \frac{4\pi R^3}{3} \rho$ es la fracción de empaquetamiento de los coloides y $\bar{\rho}$ es el promedio de la densidad de microiones de distinta carga ρ_+ , ρ_- :

$$\bar{\rho} \equiv \frac{2\rho_+ \rho_-}{\rho_+ + \rho_-} = \frac{2\rho_+ \rho_-}{\rho_m} \quad (4.7)$$

Las contribuciones al término de volumen (4.6) son consecuencia de la reducción del sistema multicomponente inicial al sistema unicomponente efectivo, y se pueden

¹Nótese que el efecto de las interacciones entre coloides transferidas a través de los microiones, se manifiesta en el hamiltoniano efectivo mediante el término de volumen y a través de las interacciones efectivas DLVO.

interpretar de la siguiente manera. El primer término es la contribución del gas ideal de los microiones a la energía libre, $F^{id}(\rho_m, V, T)$. El segundo término representa la energía de las N dobles capas eléctricas asociadas a cada partícula coloidal, o energía del pozo de potencial en el que los coloides quedan “confinados” debido a la distribución de carga, de signo opuesto, de los microiones circundantes. El tercer término da cuenta del volumen excluido adicional para los microiones, debido a la impenetrabilidad de los coloides, que es nulo para $R = 0$ así como cuando no hay sal añadida.

El significado del último término en (4.6) es menos claro. Tiene cierta similitud con la contribución, de los coloides cargados que interaccionan según el potencial (4.4), a la energía libre de campo medio (CM):

$$F_{CM} = \frac{V}{2} \rho^2 \int_{r>2R} d\mathbf{r} v(r; \rho, T) = \frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{\epsilon \kappa^2} (Z\rho)^2 V \left[\frac{1 + 2\kappa R}{(1 + \kappa R)^2} \right] \quad (4.8)$$

de la que puede observarse que difiere no sólo en el signo, sino también en el factor entre corchetes en (4.8). Únicamente si los coloides son puntuales ($R = 0$), la cuarta contribución del término de volumen se cancelaría con la contribución de campo medio². Esto parece indicar que la cuarta contribución en (4.6) es debida a que el acoplamiento de las contribuciones de esferas duras y de Coulomb impide que la cancelación sea perfecta. Resulta, pues, un indicador de que la energía libre de un sistema puramente Coulombiano se debe únicamente a las correlaciones y a las fluctuaciones.

4.3. Estructura del modelo

El OCM que hemos presentado en el apartado 4.2 es una aproximación para el potencial efectivo, que implica la integración parcial de la función de partición y su reducción a una aproximación de par (ver el apartado 3.2.3). En consecuencia, la función de distribución radial $g(r; \rho, T)$ del OCM asociada al hamiltoniano efectivo (4.3) no coincide, a priori, con la del modelo multicomponente. Ha de notarse además que ésta proviene exclusivamente de la forma del potencial repulsivo DLVO (4.4).

Resolveremos la estructura del modelo DLVO clásico sin sal, utilizando para ello la aproximación HNC aplicada al potencial DLVO (que llamaremos *aproxi-*

²Debido a la condición de electroneutralidad de carga, la energía libre de un sistema puramente coulombiano no contiene contribuciones de campo medio.

mación HNC-DLVO). Más adelante, para contrastar su validez, compararemos nuestros resultados con los obtenidos mediante la ecuación integral CGHNC (del inglés, Coarse-Graining Hypernetted-Chain) desarrollada por J. A. Anta y S. Lago (Anta y Lago, 2002; Anta *et. al.*, 2003). La CGHNC es un proceso de construcción del OCM que, por definición, conserva la función de correlación coloide-coloide del sistema multicomponente. Existen regiones de no solución para la CGHNC (densidades muy bajas, grandes valores de la asimetría de carga $Z...$) en los que la comparación no es factible.

Las mezclas binarias de esferas duras con gran asimetría de carga y sin sal presentan una separación de fase para densidades muy bajas en el Modelo Primitivo (Belloni, 1986). Por ello nos interesa estudiar el OCM a muy bajas densidades, para lo cual conviene utilizar la distancia media entre partículas $r_0 = \rho^{-1/3}$ como unidad de longitud al resolver el cierre HNC. En términos de r_0 , la distancia reducida u , y una nueva variable q que da cuenta del efecto de apantallamiento³:

$$u \equiv \frac{r}{r_0} = \rho^{1/3} r \quad (4.9)$$

$$q(\rho, T) \equiv \kappa r_0 = \sqrt{4\pi\lambda Z} \rho^{1/6} \quad (4.10)$$

De modo que si tratamos R/λ como un parámetro fijo que representa la temperatura T normalizada, podemos describir el potencial únicamente en términos de las variables q y Z . El inverso del cuadrado del número de carga Z^{-2} hará, en el lugar de T , el papel de “temperatura” para el OCM, dado que determina, en proporcionalidad directa, la intensidad del potencial DLVO.

En el caso de la disolución coloidal sin sal añadida, Z y q son funciones monótonas de las variables antiguas, de donde podemos escribir el potencial efectivo DLVO:

$$\beta v(u; q, Z) = \beta v_{HS}(r) + \frac{q^2 Z}{4\pi} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{e^{-qu}}{u} \quad (4.11)$$

donde, siempre en el caso de que no se añada sal:

$$\kappa R = \frac{q^3}{4\pi Z} (R/\lambda) \quad (4.12)$$

³La potencia inversa q^{-3} , representa el número medio de partículas en una caja cúbica de longitud de apantallamiento de Debye κ^{-1} .

4.3.1. Aproximación HNC-DLVO

Para resolver la estructura en el modelo DLVO clásico sin sal, utilizaremos la ecuación de cierre HNC aplicada al potencial de par efectivo dependiente del estado (4.11). No consideramos los términos de volumen puesto que se cancelan.

Denotamos las funciones de correlación HNC para el potencial $v_{DLVO}(r; \rho, T)$, en unidades de la distancia media entre partículas, u :

$$c(r; \rho; v_{DLVO}(r; \rho, T)) = c(u; q; v(u; q, Z)) \equiv c(u; q, Z) \quad (4.13a)$$

$$h(r; \rho; v_{DLVO}(r; \rho, T)) = h(u; q; v(u; q, Z)) \equiv h(u; q, Z) \quad (4.13b)$$

$$h(u; q, Z) - c(u; q, Z) \equiv s(u; q, Z) \quad (4.13c)$$

De modo que la ecuación de Ornstein-Zernike en la variable u , y su transformada de Fourier (donde \mathbf{k} es la variable vectorial en el espacio de Fourier en el que redefinimos la transformada de Fourier, para las funciones que ahora están definidas en la variable \mathbf{u}):

$$s(u; q, Z) = \int d\mathbf{u} c(\mathbf{u}; q, Z) [s(\mathbf{u} - \mathbf{u}'; q, Z) + c(\mathbf{u} - \mathbf{u}'; q, Z)] \quad (4.14)$$

$$\tilde{s}(k; q, Z) = \tilde{c}(k; q, Z) [\tilde{s}(k; q, Z) + \tilde{c}(k; q, Z)] \Rightarrow \tilde{s}(k; q, Z) = \frac{\tilde{c}^2(k; q, Z)}{1 - \tilde{c}(k; q, Z)} \quad (4.15)$$

y la ecuación de cierre HNC, definida en el espacio real normalizado a la distancia media entre partículas u :

$$c(u; q, Z) = [e^{-\beta v(u; q, Z) + s(u; q, Z)} - 1] - s(u; q, Z) = h(u; q, Z) - s(u; q, Z) \quad (4.16)$$

Resolvemos las ecuaciones (4.15)-(4.16) empleando el método LMV para fluidos simples (Lomba, 1989; Labík *et. al.*, 1985) expuesto en el Apéndice A.

4.3.2. Aproximación CGHNC

La aproximación CGHNC se basa en un tratamiento ya utilizado en los metales líquidos por Anta y Louis (2000). La idea de partida es el hecho de que las correlaciones coloide-coloide, ion-ion, y coloide-ion, no tienen por qué ser tratadas necesariamente al mismo nivel de aproximación (Warren, 2000).

En esencia, la CGHNC consiste en una reducción del sistema multicomponente a un sistema unicomponente u OCS (del inglés, One Component System), por iteración sucesiva en dos pasos:

- a) Resolución del problema coloide–contraion en la aproximación HNC.
- b) Resolución del problema unicomponente efectivo para los coloides en la aproximación RHNC, con el potencial efectivo autoconsistente obtenido de a).

Partiendo del Modelo Primitivo y teniendo presente la condición de electroneutralidad, la aproximación CGHNC procede según los siguientes pasos:

1. Planteamiento del problema de muchos cuerpos mediante las ecuaciones OZ. Estas ecuaciones relacionan todas las funciones de correlación de forma exacta.
2. Definición del OCS, como el fluido cuya estructura de par es idéntica a la estructura de par coloide–coloide del sistema real:

$$\tilde{s}(k) \equiv \tilde{s}_{cc}(k) \quad (4.17)$$

de modo que se asegura que el potencial de par efectivo del OCS contiene, por definición y a través de las ecuaciones OZ, todas las contribuciones de muchos cuerpos asociadas a los grados de libertad de los contraiones.

3. La función de distribución radial $g(r)$ y el potencial de fuerza media coloide–coloide $w(r)$, coinciden también para ambos sistemas:

$$g(r) = e^{-\beta w(r)} \equiv g_{cc}(r) = e^{-\beta w_{cc}(r)} \quad (4.18)$$

de donde, introduciendo el potencial efectivo del OCS como v^{eff} :

$$-\beta v^{\text{eff}} + h(r) - c(r) - B(r) \equiv -\beta v_{cc} + h_{cc}(r) - c_{cc}(r) - B_{cc}(r) \quad (4.19)$$

4. Obtención de la expresión del potencial efectivo v^{eff} , mediante la aproximación de la función puente del OCS a la función puente coloide–coloide del sistema real:

$$B(r) \approx B_{cc}(r) \quad (4.20)$$

De (4.17–4.20), junto con las ecuaciones OZ del sistema multicomponente, se tiene que el potencial de par efectivo es una superposición de la repulsión de Coulomb más una contribución atractiva entre los coloides, mediada por los contraiones, que depende de las correlaciones contraión–contraión, $c_{ii}(r)$.

5. Cálculo de la función de correlación entre los contraiones $c_{ii}(r)$, mediante la llamada aproximación MSA⁴ (del inglés, Mean Spherical Aproximation), la cual considera la condición de volumen excluido a cortas distancias, junto con la equivalencia entre el potencial y la función de correlación directa a largas distancias (Hansen y McDonald, 1986).
6. Una vez calculada $c_{ii}(r)$ mediante la MSA y para una función de distribución radial coloide–coloide $g_{cc}(r)$ fija (que se introduce como entrada inicial del problema, y que será corregida en un procedimiento iterativo), la interacción coloide–contraion se resuelve, en el problema multicomponente OZ, bajo la aproximación HNC.
7. Una vez obtenida la estructura coloide–contraion y —conocida $c_{ii}(r)$ — el potencial efectivo consistente, se resuelve el problema efectivo coloide–coloide mediante la aproximación RHNC.
8. Se repite el proceso a partir del paso 6, hasta obtener la precisión deseada, introduciendo la nueva función $g_{cc}(r)$ obtenida.

4.3.3. Resultados

En las figuras 4.2–4.4 se observan las funciones de distribución radial coloide–coloide CGHNC y HNC–DLVO, para distintos apantallamientos. Los tres casos corresponden a una asimetría de carga $Z = 20$ y a una temperatura normalizada $R/\lambda = 2,5$. Puede observarse que para $q = 1$ y $q = 5,8$ ambas aproximaciones concuerdan bastante bien. Sin embargo, para $q = 3$ se encuentran diferencias significativas (ver figura 4.3). Esto ocurre, como veremos más adelante, en la cercanía de la región crítica correspondiente a la aproximación HNC–DLVO clásica (en la que no se consideran los términos de volumen para el cálculo de la termodinámica). En dicha región, dada la ausencia de

⁴Al margen de la aproximación de cierre utilizada, lo importante es que de este modo las correlaciones entre los contraiones están desacopladas del resto.

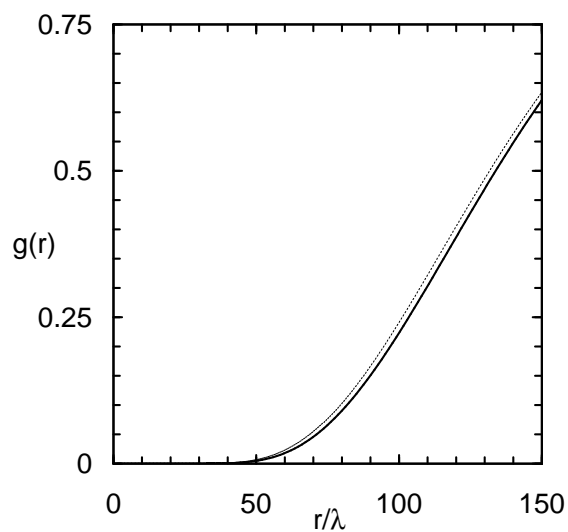


Figura 4.2: Función de distribución radial coloide–coloide HNC–DLVO clásica (curva gruesa) y CGHNC (curva fina), en una disolución coloidal de $R/\lambda = 2,5$ estabilizada en la carga con $Z = 20$ y $q = 1$.

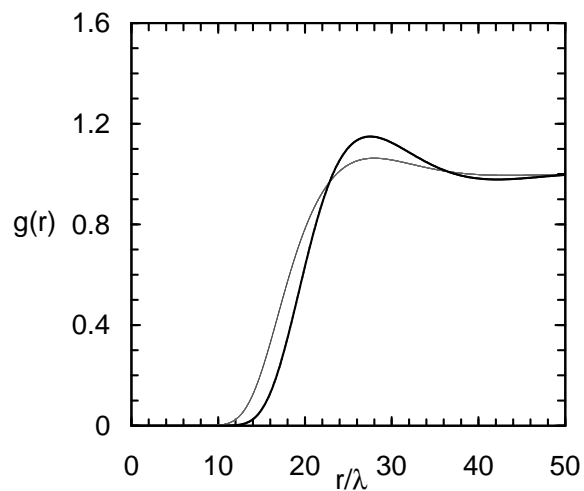


Figura 4.3: Función de distribución radial coloide–coloide HNC–DLVO clásica (curva gruesa) y CGHNC (curva fina), en una disolución coloidal de $R/\lambda = 2,5$ estabilizada en la carga con $Z = 20$ y $q = 3$.

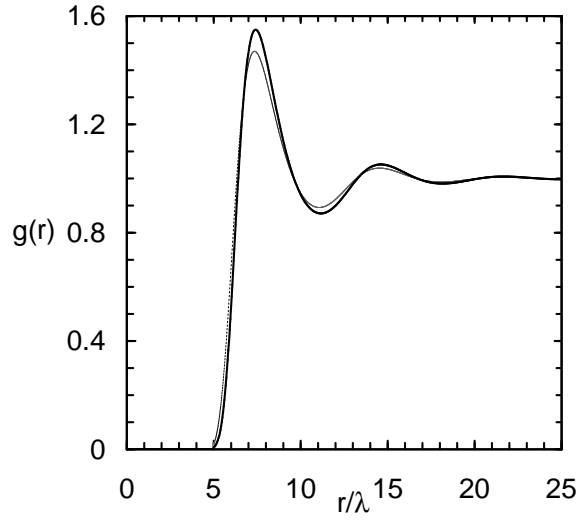


Figura 4.4: Función de distribución radial coloide–coloide HNC–DLVO clásica (curva gruesa) y CGHNC (curva fina), en una disolución coloidal de $R/\lambda = 2,5$ estabilizada en la carga con $Z = 20$ y $q = 5,8$.

términos atractivos en el potencial (4.4), la función de correlación sigue siendo de corto alcance.

La escasez de datos de simulación en el modelo primitivo, demuestra las dificultades técnicas que implican las características de los sistemas cargados. Sin embargo, Lowën *et. al.* (1993) desarrollaron una estrategia de simulación en la que, en la misma línea de la aproximación CGHNC, hacen un tratamiento distinto para las diferentes especies. En él describen las correlaciones coloide–ion mediante una Teoría Funcional de la Densidad, mientras que las interacciones entre los coloides son resueltas mediante Dinámica Molecular. En la gráfica 4.5 puede observarse la función de distribución radial para $Z = 200$, a un valor de empaquetamiento intermedio $\eta = 0,3$.

4.4. Termodinámica consistente

Hemos visto que, al menos para determinadas condiciones, la función de correlación coloide–coloide en la aproximación de par HNC–DLVO no se ajusta con precisión a la

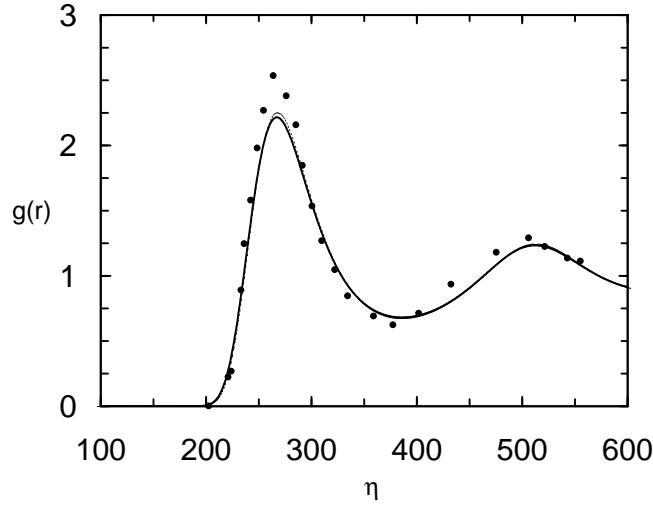


Figura 4.5: Función de distribución radial coloide-coloide HNC-DLVO clásica (curva gruesa) y CGHNC (curva fina, apenas distinguible de la gruesa), en una disolución coloidal de $R/\lambda = 73,6$ estabilizada en la carga con $Z = 200$ y $\eta = 0,3$ ($q = 2,66$). Los puntos representan resultados de simulación de Lowën *et. al.* (1993).

correspondiente al sistema multicomponente. Sin embargo, la ventaja de esta aproximación es que en ella puede hacerse uso de las ecuaciones que relacionan la estructura y la termodinámica de los fluidos simples. A costa, como veremos, de hacer pequeñas modificaciones en las ecuaciones para mantener su consistencia.

En adelante denotaremos la proporción de iones disociados de sal añadida respecto del resto de los microiones como $\xi = 2\rho_s/Z\rho$.

4.4.1. Energía libre

De las expresiones (3.30) y (3.33), se tiene que la energía libre reducida por partícula en el modelo unicomponente de la disolución coloidal:

$$\beta f(\rho, T) = [\ln(\rho\Lambda^3) - 1] + \frac{1}{2}\rho \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T|\alpha) \beta v_{DLVO}(r; \rho, T) + \beta \phi_0(\rho, T) \quad (4.21)$$

donde $\phi_0(\rho, T)$ es la contribución del término de volumen por partícula coloidal, Λ es la longitud de onda térmica de de Broglie de las partículas coloidales y $g(r; \rho, T|\alpha)$ la fun-

ción de distribución radial para el fluido con potencial de par cargado $\alpha v_{DLVO}(r; \rho, T)$ ($0 \leq \alpha \leq 1$).

A partir de las funciones de correlación calculadas en la aproximación HNC se tiene, como hemos visto (Apéndice C), una expresión funcional exacta de la contribución de exceso a la energía libre. Introduciendo las transformadas de Fourier de las funciones de correlación (4.13) en la expresión para la energía libre de exceso reducida (C.8):

$$\begin{aligned} \beta f_{HNC}^{ex}(q, Z) = & -\frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \tilde{h}(k) \left[\frac{\tilde{h}(k)}{2} - (\tilde{h}(k) - \tilde{c}(k)) \right] + \ln [1 + \tilde{h}(k)] - \tilde{h}(k) \right\} \\ & - \frac{1}{2} \tilde{c}(0) \end{aligned} \quad (4.22)$$

donde $\tilde{c}(k)$ y $\tilde{h}(k)$ son las transformadas de Fourier de las funciones de correlación directa y total en el espacio de Fourier redefinido para las distancias en unidades de la distancia media entre partículas.

4.4.2. Presión

De la ecuación (3.42) puede deducirse, mediante un cálculo estándar (ver Apéndice D.1), la siguiente ecuación de estado:

$$p = \rho k_B T - \frac{1}{6} \rho^2 \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) r \frac{\partial}{\partial r} v_p(r; \rho, T) + p_0 \quad (4.23)$$

En ella aparece, a diferencia de la ecuación (1.66) de los fluidos simples, la contribución p_0 que proviene del término de volumen en la energía libre $\phi_0(\rho, T)$ y un nuevo potencial de par $v_p(r; \rho, T)$.

Para el potencial efectivo de par DLVO, el potencial termodinámico de la nueva ecuación de la presión es:

$$v_p(r; \rho, T) = v_{HS}(r) + \bar{v}_p(r; \rho, T) \Theta(r - 2R) \quad (4.24)$$

donde

$$\begin{aligned} \bar{v}_p(r; \rho, T) = & \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{3}{1 + \xi} \frac{\kappa^2 R^2}{1 + \kappa R} \left[\frac{e^{-\kappa r}}{r} - \kappa \Gamma(0, \kappa r) \right] \\ & + \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \left[\frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{3}{2(1 + \xi)} \kappa \Gamma(0, \kappa r) \right] \end{aligned} \quad (4.25)$$

con $\Gamma(0, x) = \int_x^\infty dt t^{-1} e^{-t}$, la función gamma incompleta.

4.4.3. Energía interna

La nueva ecuación de la energía de exceso por partícula para el potencial DLVO puede obtenerse también mediante cálculos estándar (ver Apéndice D.1):

$$u = \frac{3}{2}k_B T + \frac{1}{2}\rho \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) v_u(r; \rho, T) + u_0 \quad (4.26)$$

donde, a diferencia de la ecuación (1.61) de los fluidos simples, ahora ha de incluirse además la contribución a la energía interna, u_0 , que proviene del término de volumen en la energía libre $\phi_0(\rho, T)$. Aparece además un nuevo potencial de par $v_u(r; \rho, T)$.

El potencial de la nueva ecuación de la energía, para el potencial DLVO, es:

$$v_u(r; \rho, T) = v_{HS}(r) + \bar{v}_u(r; \rho, T) \Theta(r - 2R) \quad (4.27)$$

donde

$$\begin{aligned} \bar{v}_u(r; \rho, T) = & \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \left(1 + \frac{\kappa^2 R^2}{1 + \kappa R} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \\ & - \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \kappa e^{-\kappa r} \end{aligned} \quad (4.28)$$

4.4.4. Conclusiones

Las dos primeras contribuciones de los términos de la derecha en (4.23) y (4.26) corresponderían a las ecuaciones del virial y de la energía para fluidos atómicos, pero con potenciales diferentes y dependientes del estado termodinámico. Así pues, debido a las dependencias implícitas, ni la ecuación del virial ni la de la energía en los fluidos atómicos son válidas para la descripción unicomponente efectiva.

Podría decirse que la estructura viene determinada por el potencial efectivo de par $v(r; \rho, T)$, el diagrama de fases por $v_p(r; \rho, T)$ y la energía interna por $v_u(r; \rho, T)$. Por otro lado, y aunque la estructura y la termodinámica completa resulten del potencial $v(r; \rho, T)$, no es posible obtenerlas a partir de $v_p(r; \rho, T)$ o de $v_u(r; \rho, T)$. Estos potenciales garantizan la consistencia termodinámica en la descripción unicomponente efectiva y como veremos introducen contribuciones atractivas que no estaban presentes en el potencial $v_p(r; \rho, T)$ que genera la estructura.

4.5. El fluido de Debye–Hückel para partículas puntuales

El potencial efectivo de par entre coloides puntuales ($R = 0$):

$$v(r; \rho, T) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (4.29)$$

El diagrama de fases para partículas que interactúan por el potencial de par (4.29) ha sido estudiado extensamente en la literatura. Simulaciones de Monte Carlo (Robbins *et. al.*, 1988; Thimuralai, 1989; Meijer y Frenkel, 1991; Dupont *et. al.*, 1993) muestran que en el límite de alta concentración de sal $2\rho_s \gg Z\rho$, el diagrama de fases contiene tres fases: una fase fluida, un cristal cúbico centrado en el cuerpo (bcc) y un cristal cúbico centrado en las caras (fcc), de modo que el diagrama de fases completo consiste en dos líneas de fusión (fluido–bcc y fluido–fcc) y una transición estructural (bcc–fcc).

Sin embargo, en el límite de baja concentración de sal $2\rho_s \ll Z\rho$, el diagrama de fases obtenido por Dijkstra y Roij (1998) mediante simulaciones de Monte Carlo, contiene una transición líquido–vapor. No se encuentra además evidencia alguna acerca de la existencia de fases cristalinas. Tal hallazgo muestra que de hecho es posible una transición líquido–vapor en la ausencia de contribuciones atractivas para el potencial. Una transición de este tipo, en principio, parece escapar de la predicción de van der Waals, en la que la existencia de contribuciones atractivas de un cierto alcance es condición necesaria para la transición.

En este apartado estudiaremos las posibles transiciones en la fase fluida para el potencial (4.29), de acuerdo con los resultados de la termodinámica autoconsistente recién presentados.

4.5.1. Potenciales termodinámicos

Los potenciales efectivos para la presión y la energía interna correspondientes al fluido de Debye–Hückel para partículas puntuales, se obtienen particularizando $R = 0$ en las ecuaciones (4.24) y (4.27):

$$v_p(r; \rho, T) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left[\frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{3}{2(1 + \xi)} \kappa \Gamma(0, \kappa r) \right] \quad (4.30)$$

$$v_u(r; \rho, T) = \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left[\frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{1}{2} \kappa e^{-\kappa r} \right] \quad (4.31)$$

En la figura 4.6 puede observarse el comportamiento cualitativo de los diferentes potenciales efectivos $v(r; \rho, T)$, $v_p(r; \rho, T)$ y $v_u(r; \rho, T)$, en el caso sin sal añadida ($\xi = 0$). A pesar de la naturaleza repulsiva del potencial de Debye–Hückel, ambos potenciales $v_p(r; \rho, T)$ y $v_u(r; \rho, T)$, tienen contribuciones atractivas. De aquí que la separación de fase observada por Dijkstra y Roij (1998), a pesar de producirse en el seno de un fluido con fuerzas puramente repulsivas, no resulte ajena a la clásica descripción de van der Waals: el diagrama de fases proviene de $v_p(r; \rho, T)$, el cual sí contiene una atracción de largo alcance. Obsérvese que para una densidad tal que $\kappa r_0 \approx 1,45$, el potencial efectivo $v_p(r; \rho, T)$ pasa a ser negativo cuando $r > r_0$, es decir, cuando la distancia entre las partículas es mayor que la distancia media entre éstas.

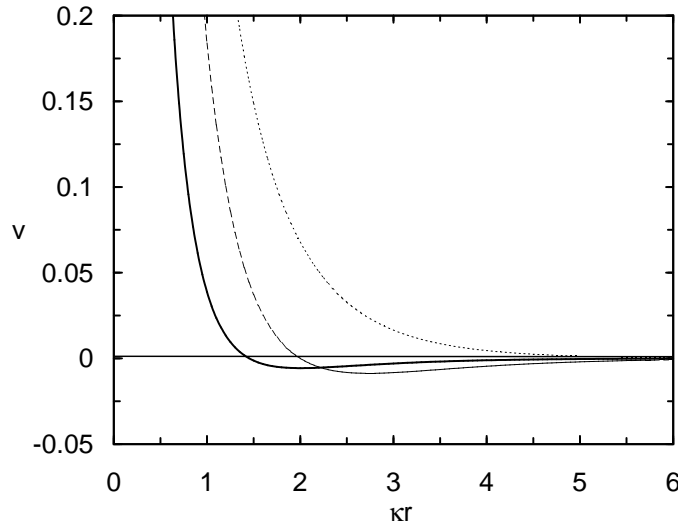


Figura 4.6: Representación relativa de los potenciales v , v_p y v_u . La línea de puntos representa el potencial DLVO, para partículas puntuales, $v(\kappa r) = e^{-\kappa r}/\kappa r$. La línea discontinua representa el potencial termodinámico asociado $v_p(r) = e^{-\kappa r}/\kappa r - (3/2)\Gamma(0, \kappa r)$ y la línea continua representa $v_u(r) = e^{-\kappa r}/\kappa r - e^{-\kappa r}/2$

Para estudiar qué sucede al añadir sal, e ir aumentando progresivamente la densidad relativa de iones de sal disociada respecto del resto de los microiones, ξ , observamos la evolución del potencial efectivo de la ecuación del virial v_p , en el que denotamos

$$x = \bar{\kappa}r, \quad \bar{\kappa} = \sqrt{4\pi\lambda Z\rho}:$$

$$v_p(x; \rho, T) = \frac{Z^2 e^2 \bar{\kappa}}{\epsilon} \left[\frac{e^{-\sqrt{1+\xi}x}}{x} - \frac{3}{2\sqrt{(1+\xi)}} \Gamma(0, \sqrt{1+\xi}x) \right] \quad (4.32)$$

y como puede observarse en la figura 4.7, al aumentar la concentración relativa de microiones de sal ξ , las repulsiones son favorecidas sobre las atracciones en el potencial efectivo $v_p(r; \rho, T)$. De aquí que el hecho de añadir sal baje el punto crítico líquido–vapor.

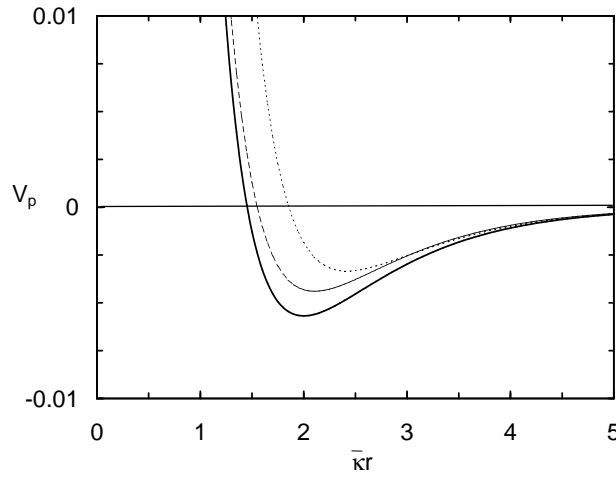


Figura 4.7: Representación de los potenciales termodinámicos v_p , asociados a una disolución coloidal de partículas puntuales, para diferentes concentraciones de sal añadida. Los distintos potenciales corresponden a $\xi = 0,04$ (línea punteada), $\xi = 0,02$ (línea discontinua) y $\xi = 0$ sin sal (línea continua).

4.5.2. Diagrama de fases

Dado que haremos uso de las variables q y Z que introdujimos en el apartado 4.3, las condiciones de equilibrio de fase ahora son:

$$\begin{aligned} p_I(q_I, Z_I) &= p_{II}(q_{II}, Z_{II}) \\ \mu_I(q_I, Z_I) &= \mu_{II}(q_{II}, Z_{II}) \\ Z_I &= Z_{II} \end{aligned} \quad (4.33)$$

donde q proporciona el parámetro de orden, y Z^{-2} es la *temperatura* inversa.

En el cálculo de la presión o de la energía interna, hemos de tener en cuenta que los términos de volumen están ausentes por tratarse de partículas puntuales, esto es: $\phi_0(\rho, T) = 0$, $p_0 = 0$ y $u_0 = 0$ en (4.21), (4.23) y (4.26).

Si estudiamos el comportamiento del diagrama de fases en la aproximación de campo medio, esto es, si consideramos $g(r; \rho, T) \approx 0$ para distancias menores que la distancia media entre partículas y $g(r; \rho, T) \approx 1$ para distancias mayores, tenemos que el diagrama de fases que resulta de la ecuación del virial (4.23) junto con el potencial (4.30), presenta una transición líquido–vapor. Esto ocurre independientemente de que en la disolución haya o no sal añadida. En la tabla 4.1 presentamos algún resultado sobre de la localización de los correspondientes puntos críticos. Se observa que, con un cambio de $\xi = 0$ a $\xi = 0,25$, el apantallamiento de Debye aumenta en un factor 1,12, mientras que la *temperatura* crítica Z_c^{-2} , desciende enormemente.

ξ	Z_c	q_c
0	21,6	1,73
0,25	558,38	4,0

Tabla 4.1: Localización del punto crítico en campo medio, para fluidos de Debye–Hückel con partículas puntuales.

A continuación nos centramos en el estudio del diagrama de fases para el caso en el que no hay iones de sal disociados ($\xi = 0$). Haciendo uso de distintos métodos aproximados, calcularemos las magnitudes termodinámicas con las que se obtiene el equilibrio de fases según (4.33). Al final comparamos nuestros resultados con los obtenidos por Dijkstra y Roij (1998) mediante simulación.

4.5.2.1. Aproximación de campo medio

En la aproximación del campo medio y sin sal:

$$\beta f_{CM}^{ex}(\rho, T) = \frac{1}{2}\rho \int_{r>r_0} d\mathbf{r} Z^2 \lambda \frac{e^{-\kappa r}}{r} = \frac{1}{2}Z(1+q)e^{-q} \quad (4.34)$$

de donde se obtienen por derivación, la presión y la energía interna:

$$\beta p_{CM}(q, Z) = \rho \left[1 - \frac{1}{12} Z q^2 e^{-q} \right] \quad (4.35)$$

$$\beta u_{CM}(q, Z) = \frac{3}{2} - \frac{1}{4} Z q^2 e^{-q} \quad (4.36)$$

4.5.2.2. Aproximación HNC

Para calcular el equilibrio líquido–vapor mediante las ecuaciones de la termodinámica consistente, determinamos previamente la estructura del potencial (4.29) según la aproximación de cierre HNC desarrollada en el apartado 4.3.1. A partir de ella, obtenemos la energía libre de exceso por partícula, f_{HNC}^{ex} , mediante la ecuación (4.22). Las figuras 4.8 y 4.9, muestran f_{HNC}^{ex} para distintos valores de los parámetros Z y q .

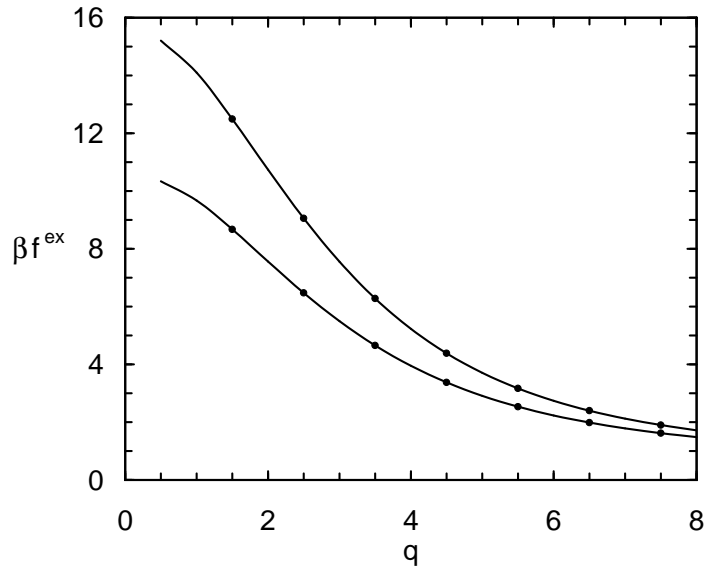


Figura 4.8: Energía libre reducida por partícula $\beta f^{ex} \equiv \beta f^{ex}(\rho, T)$, en el fluido Debye–Hückel para una disolución coloidal de partículas puntuales. La curva superior corresponde a una asimetría de carga $Z = 20$ y la inferior a $Z = 30$. Las líneas continuas representan resultados obtenidos en HNC. Sobre ellas se superponen, en cada caso, los resultados obtenidos por integración termodinámica de la ecuación del virial (puntos).

Podemos comprobar el alto grado de consistencia termodinámica obtenida, puesto que

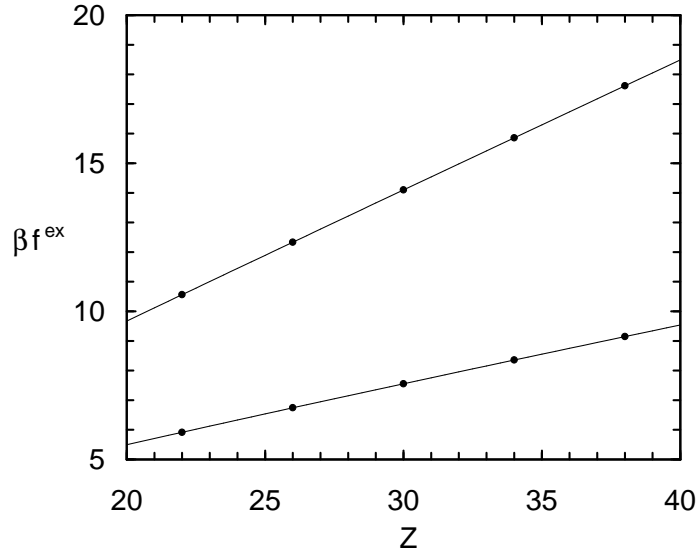


Figura 4.9: Energía libre reducida por partícula $\beta f^{ex} \equiv \beta f^{ex}(\rho, T)$, en el fluido Debye–Hückel para una disolución coloidal de partículas puntuales. La curva superior corresponde a una densidad $q = 1$ y la inferior a $q = 3$. Las líneas continuas representan resultados obtenidos en HNC. Sobre ellas se superponen, en cada caso, los resultados obtenidos por integración termodinámica de la ecuación de la energía (puntos).

en las figuras 4.8 y 4.9 se muestran también algunos valores calculados por integración de la ecuación del virial y de la energía interna. Para ello, procedemos en cada caso:

- Integrando la ecuación del virial según (1.68), y puesto que a T constante $q \sim \rho^{1/6}$:

$$\beta f^{ex}(q, Z) = 6 \int_0^p dq' \frac{\left[\frac{\beta p^{ex}}{\rho} \right](q', Z)}{q'} \quad (4.37)$$

- Integrando la energía interna según (1.50), ya que a densidad constante $q \sim \beta^{1/2}$:

$$\beta f^{ex}(q, Z) = 2 \int_0^q dq' \frac{\beta u^{ex}(q', Z)}{q'} \quad (4.38)$$

Para ello hemos de calcular los valores de la presión del virial y de la energía libre mediante (4.23) y (4.26), teniendo en cuenta que $p_0 = 0$ y $u_0 = 0$, y haciendo uso de

los correspondientes potenciales termodinámicos $v_p(r; \rho, T)$ y $v_u(r; \rho, T)$. De (4.30) y (4.31) tenemos que, sin sal ($\xi = 0$) y en unidades de (q, Z) :

$$\beta v_p(u; q, Z) = \frac{Zq^3}{4\pi} \left[\frac{e^{-qu}}{qu} - \frac{3}{2} \Gamma(0, qu) \right] \quad (4.39)$$

$$\beta v_u(u; q, Z) = \frac{Zq^3}{4\pi} \left[1 - \frac{qu}{2} \right] \frac{e^{-qu}}{qu} \quad (4.40)$$

El factor de compresibilidad de exceso del virial y la energía interna de exceso autoconsistentes, en unidades de (q, Z) :

$$\frac{\beta p^{ex}}{\rho} = -\frac{2\pi}{3} \int_0^\infty du g(u; q, Z) u^2 v_u(u; q, Z) = -\frac{Zq^2}{12} \int_0^\infty du g(u; q, Z) u [qu - 2] e^{-qu} \quad (4.41)$$

$$\beta u^{ex} = 2\pi \int_0^\infty du u^2 v_u(u; q, Z) g(u; q, Z) = \frac{Zq^2}{2} \int_0^\infty du u \left[1 - \frac{qu}{2} \right] e^{-qu} g(u; q, Z) \quad (4.42)$$

4.5.3. Resultados

En la figura 4.10 se muestra el diagrama de fases, en el plano (q, Z) , obtenido mediante la teoría de campo medio y mediante la aproximación HNC. Incluimos también los resultados obtenidos mediante simulación MC por Dijkstra y Roij (1998).

Nótese que aunque la ausencia de contribución atractiva en $v(r; \rho, T)$ impide la divergencia de la correlación, la ecuación integral HNC detecta una transición líquido vapor en concordancia con Dijkstra y van Roij. Dicha transición demuestra que la dependencia en la densidad en el potencial Debye–Hückel es suficiente para conducir al fluido a una separación de fases.

Este —en cierto modo académico— problema, ilustra una vez más cómo los estados termodinámicos en los que el coeficiente de compresibilidad isoterma diverge, no están asociados a correlaciones de largo alcance en la descripción unicomponente efectiva. La autoconsistencia termodinámica implica que la ecuación de la compresibilidad en los fluidos atómicos ha de modificarse para las interacciones dependientes de la densidad (Tejero, 2003).

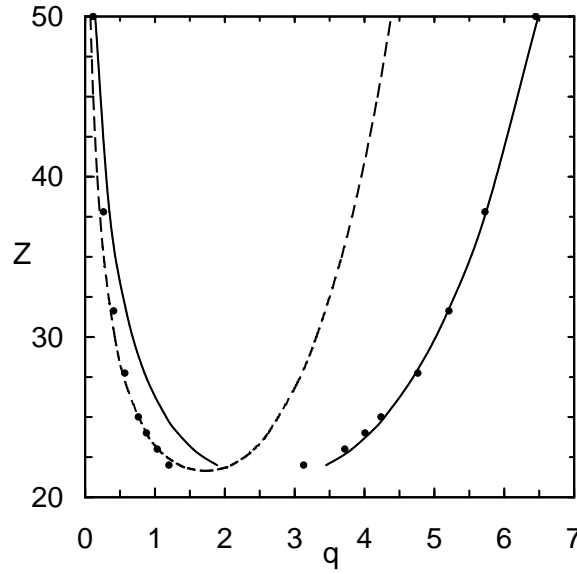


Figura 4.10: Coexistencia de fases del fluido Debye–Hückel en campo medio (curva discontinua) y en HNC–DLVO (curva continua). Los puntos representan los resultados de simulación de Dijkstra y van Roij.

4.6. Disoluciones de esferas duras estabilizadas en la carga

Las mezclas binarias de esferas duras cargadas y altamente asimétricas en el tamaño y en la carga, presentan una separación de fases a muy bajas densidades (Belloni, 1986). En este apartado investigamos la existencia de dicha separación de fases según el modelo del apartado 4.2, en el que $\rho_s = 0$, haciendo uso de los resultados de la termodinámica autoconsistente obtenidos en 4.4.

Para calcular el diagrama de fases, utilizamos las condiciones de equilibrio de fases (4.33), considerando que de nuevo q proporciona el parámetro de orden y fijando R/λ .

Dada la alta asimetría en el tamaño de las dos especies consideramos, en buena aproximación, que las esferas más pequeñas son puntuales. Por otro lado, el tamaño finito de las partículas mesoscópicas nos lleva a considerar la contribución de los términos de volumen a la presión en (4.23).

4.6.1. *Término de volumen*

Según hemos visto en el apartado 4.4, en el modelo unicomponente de una mezcla binaria de esferas duras estabilizadas en la carga, la energía libre por partícula (4.21) contiene un término de volumen $\phi_0(\rho, T)$. Particularizando la expresión (4.6) obtenida por Roij *et. al.* (1999) al caso de una disolución sin sal ($\rho_- = 0$) tenemos que, puesto que $\rho_+ = Z\rho$, $\rho_m = Z\rho$ y $\bar{\sigma} = 0$:

$$f_{vol} \equiv \beta\phi_0 - \left\{ Z \ln \left[Z \left(\frac{\Lambda_+}{\lambda} \right)^3 \right] - \frac{3}{2}Z - 3Z \ln(4\pi Z) \right\} = Z \ln q^6 - \frac{Zq^3}{8\pi} \frac{1}{1 + \kappa R} \quad (4.43)$$

es la contribución de volumen a la energía libre por partícula, salvo contribuciones que resultarían idénticas para dos fases que coexisten en equilibrio, en unidades normalizadas a la distancia media entre los centros de las esferas.

De aquí que, según la descripción OCM, sea necesario añadir una nueva contribución a la presión para las fases en equilibrio, que denotaremos por p_{vol} :

$$\beta p_{vol} \equiv \rho^2 \frac{\partial[\beta f_{vol}]}{\partial \rho} \quad (4.44)$$

De este modo, la ecuación de estado del virial (4.23) en unidades normalizadas a la distancia media entre los centros de las esferas, contiene también un nuevo término. Omitiendo contribuciones idénticas para fases en equilibrio:

$$\left[\frac{\beta p}{\rho} \right] (q, Z) = 1 - \frac{1}{6} \int d\mathbf{u} g(u; q, Z) \left[r \frac{\partial}{\partial r} \beta v_p \right] (u; q, Z) + \left[\frac{\beta p_{vol}}{\rho} \right] (q, Z) \quad (4.45)$$

donde

$$\left[\frac{\beta p_{vol}}{\rho} \right] (q, Z) = Z - \frac{Zq^3}{16\pi(1 + \kappa R)^2} \quad (4.46)$$

que representa la presión de gas ideal de los contraiones, y la contribución que proviene de la energía de las N dobles capas eléctricas asociadas a la condensación de los microiones sobre las partículas mesoscópicas individuales (Roij *et. al.*, 1999).

4.6.2. *Diagrama de fases*

En la figura 4.11 se muestra los diagramas de fases en el plano q - Z , obtenidos mediante la teoría clásica HNC-DLVO y mediante la aproximación HNC-DLVO con términos de volumen. En ambos casos se encuentra una transición líquido-vapor. Además se

observa que el término de volumen desplaza el punto crítico hacia Z y q mayores, y que aumentando R/λ el término de volumen domina la separación de fases, jugando entonces un papel secundario el mecanismo de apantallamiento del potencial dependiente de la densidad.

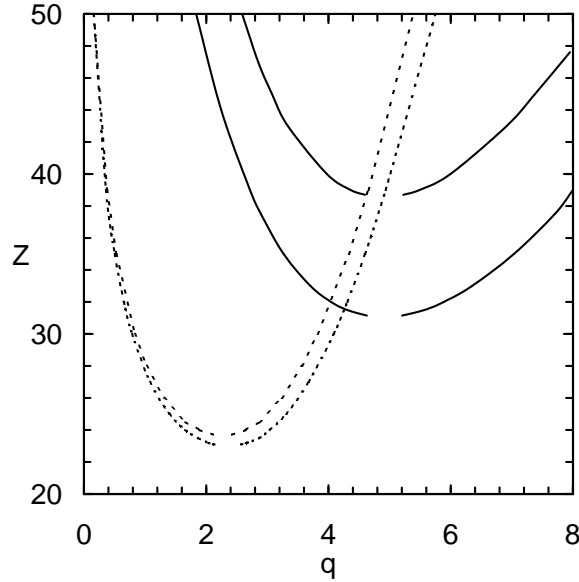


Figura 4.11: Coexistencia de fases HNC–DLVO (curvas continuas) y HNC–DLVO clásica (curvas discontinuas) en disoluciones de esferas duras estabilizadas en la carga. En ambos casos, las curvas inferiores corresponden a partículas coloidales de radio $R = 2\lambda$ y las superiores a $R = 2,5\lambda$.

No fue posible obtener la región de coexistencia en la aproximación CGHNC debido a que, no siendo ésta resoluble a muy bajas densidades, no hay soluciones para la rama gas. El problema parece deberse a que, al disminuir la densidad de contraiones, disminuye la constante de Debye y el aumento de la longitud de apantallamiento hace que las correlaciones sean de muy largo alcance, lo cual introduce inestabilidades numéricas.

En la figura 4.12 se muestra el diagrama de fases de HNC–DLVO en el plano η – R/λ para diferentes valores de Z . Se observa que la fracción de empaquetamiento crítico es prácticamente independiente de Z ($\eta_c \approx 0,006$) y el comportamiento de la temperatura crítica normalizada R_c/λ respecto de Z , es casi lineal. Estos hallazgos están en concordancia cualitativa con Belloni (1986), quien resolvió el modelo primitivo

para electrolitos de dos componentes asimétricos en carga y tamaño mediante la HNC multicomponente. Ahora bien, en dicho tratamiento multicomponente, los resultados hubieron de limitarse al cálculo de la espinodal.

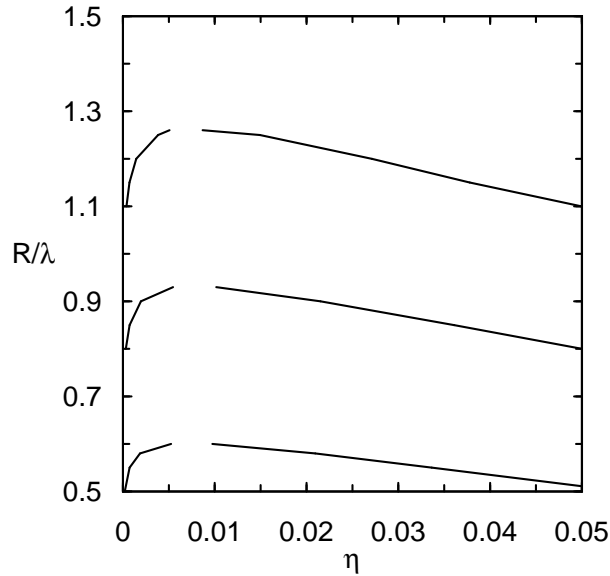


Figura 4.12: Coexistencia de fases HNC–DLVO, en disoluciones de esferas duras estabilizadas en la carga. Las asimetrías en la carga correspondientes, de abajo a arriba: $Z = 10$, $Z = 15$ y $Z = 20$.

La temperatura y empaquetamiento críticos pueden estimarse, ajustando los parámetros de empaquetamiento de las fases en equilibrio, mediante la ley de diámetros rectilíneos y de escalado en la densidad. En la tabla 4.2, comparamos la temperatura y empaquetamiento críticos con los obtenidos mediante otras aproximaciones, como es el caso de la MSA (Petrís y Chan, 2002) y la HNC (Belloni, 1986) aplicadas al PM multicomponente, así como con resultados de MC (Linse, 2000; Rescic y Linse, 2001). El ideal sería poder comparar, tanto el diagrama de fases como los parámetros críticos, con los resultados correspondientes de MC a lo largo de un amplio rango de asimetrías de carga. Sin embargo, únicamente hay resultados de MC fiables para pequeñas asimetrías de carga, dadas las limitaciones prácticas que impone el tamaño de las muestras. De aquí que comportamientos anómalos deducidos de las teorías aproximadas no puedan validarse de forma absoluta para cargas mayores.

Asimetría carga	MC		MSA		HNC		DLVO-HNC	
$Z : 1$	R/λ	η	R/λ	η	R/λ	η	R/λ	η
10 : 1	0,38	0,15	0,67	0,07	$\approx 1,85$		0,60	0,008
20 : 1	$\approx 0,5$	$\approx 0,1 - 0,4$	1,05	0,03	$\approx 4,35$	$\approx 0,004$	1,26	0,05

Tabla 4.2: Parámetros críticos para disoluciones coloidales estabilizadas en la carga, comparados con los obtenidos por simulación.

Sin embargo, Rescic y Linse (2001) hicieron un detallado estudio MC del sistema multicomponente con contraiones puntuales, que si bien está sujeto a cierta incertidumbre estadística debida a los efectos de tamaño, ha permitido determinar el diagrama de fases para un valor de asimetría de carga $Z = 10$. La similitud de dicho diagrama de fases, obtenido por simulación, y el de la HNC–DLVO con términos de volumen (ver figura 4.13), confirma la validez del OCM con potencial efectivo dependiente de la densidad, independientemente de las limitaciones del tratamiento multicomponente. Obsérvese que se mejoran los resultados obtenidos por Petris y Chan (2002) mediante MSA. Dicho régimen de asimetría de carga ($Z = 10$), para el que el equilibrio de fases no ha sido medido experimentalmente, puede sin embargo encontrarse en las disoluciones de proteínas.

De no incluirse los términos de volumen en DLVO-HNC, la coexistencia sigue apareciendo, pero para relaciones de carga mayores.

4.6.3. *Compresibilidad isoterma*

Presentamos a continuación los resultados obtenidos, mediante el modelo unicomponente efectivo HNC–DLVO, para el coeficiente de compresibilidad isoterma. De ellos pueden también inferirse más información, en este modelo, acerca de una posible transición de fase.

En la figura 4.14 se representa el coeficiente de compresibilidad isoterma normalizado χ_T/χ_T^{id} en función del factor de empaquetamiento η , para distintas asimetrías de carga Z , y a temperatura normalizada $R/\lambda = 2,5$.

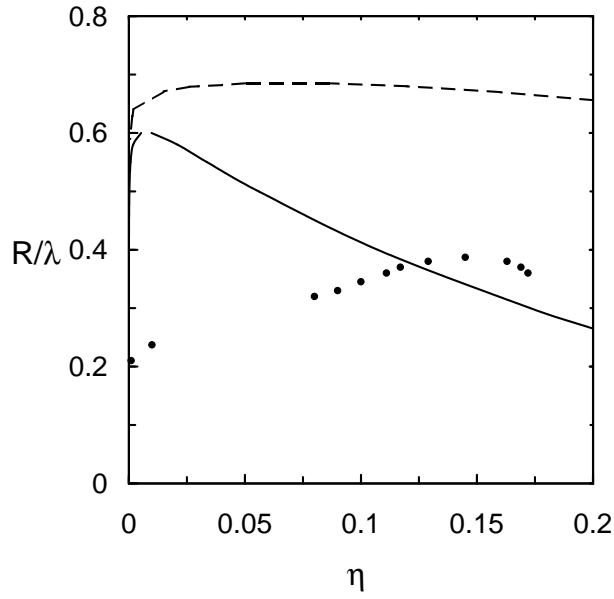


Figura 4.13: Coexistencia de fases HNC–DLVO (curva continua) y MSA (curva discontinua) en una disolución de esferas duras con asimetría de carga $Z = 10$. Los puntos representan resultados de simulación de Resic y Linse (2001).

Nótese que ha de calcularse según la termodinámica consistente en el OCM, esto es, a partir de la expresión de la presión:

$$\chi_T/\chi_T^{id} \equiv \left(\beta \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (4.47)$$

4.7. Conclusiones

La existencia de atracción efectiva entre partículas coloidales de la misma carga, en una mezcla binaria de esferas duras con alta asimetría de carga, es controvertida (Belloni, 2000). Esta atracción efectiva llevaría, en una disolución coloidal estabilizada en la carga y sin sal añadida, a una transición liquido–vapor. De acuerdo con la ecuación de la compresibilidad, la aproximación al punto crítico implicaría la existencia de funciones de correlación coloide–coloide de largo alcance.

Cuando la mezcla se reemplaza por una descripción efectiva unicomponente que im-

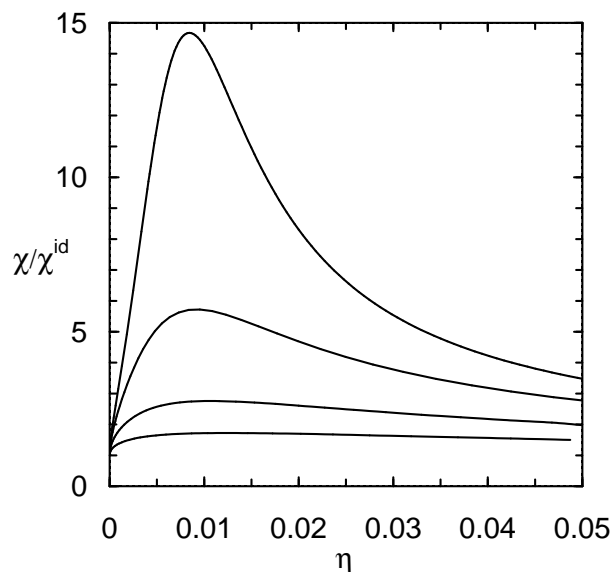


Figura 4.14: Coeficiente de compresibilidad isoterma HNC–DLVO reducido, en términos de la función de empaquetamiento η , para disoluciones de esferas duras de radio $R = 2,5\lambda$ estabilizadas en la carga. Las correspondientes asimetrías en la carga, de abajo a arriba: $Z = 17$, $Z = 25$, $Z = 32$ y $Z = 36$.

plica únicamente partículas mesoscópicas, las funciones de correlación coloide–coloide siguen siendo de largo alcance. En esta descripción, los contraiones se integran en la función de partición y las partículas coloidales interactúan según el hamiltoniano efectivo exacto. Pero dado que la complejidad de la mezcla se conserva, es necesario hacer algún tipo de aproximación. La sustitución del hamiltoniano efectivo unicomponente exacto, por un hamiltoniano efectivo con interacciones de par dependientes del estado termodinámico DLVO, tiene profundas consecuencias.

Para empezar, hay que notar que en la descripción aproximada efectiva unicomponente tenemos siempre una función de correlación coloide–coloide de corto alcance, en todo el diagrama de fases, debido a la naturaleza repulsiva del potencial DLVO. De aquí que, en el caso de que nos aproximemos a una curva espinodal o al punto crítico, dicha función de correlación coloide–coloide será sin duda una aproximación muy pobre respecto de la de la mezcla. Sin embargo, lejos de la región de coexistencia, la función de correlación aproximada HNC–DLVO puede ser una muy buena aproximación.

Respecto al estudio del equilibrio de fases en la descripción aproximada efectiva unicomponente, y aún sin incluir los términos de volumen que deberían aparecer, la aproximación clásica HNC–DLVO detecta una transición líquido–vapor. Esto indica que es la dependencia en la densidad del potencial DLVO la responsable de llevar al fluido a la separación de fases. Al aumentar el radio de las partículas coloidales, esta separación de fase es dominada por el término de volumen y el mecanismo de apantallamiento del DLVO pasa a tener un papel secundario. No ha sido posible determinar la transición líquido–vapor en la aproximación CGHNC para poderla comparar con la separación de fases en la aproximación HNC–DLVO, pero sí la hemos podido comparar con la obtenida por Petris mediante MSA y con el diagrama de fases fluidas obtenido mediante un estudio MC realizado por Rescic y Linse (2001) para pequeños valores de la asimetría de carga. El acuerdo de la aproximación HNC–DLVO es excelente y mejora los resultados de MSA respecto de MC.

Considerando que los términos de volumen son responsables de un posible desplazamiento de la binodal en el plano de fases, concluimos que las diferencias cuantitativas respecto de la HNC–DLVO clásica, pueden exclusivamente deberse a la aproximación utilizada. En este sentido, hemos comparado valores para los parámetros críticos con valores de Z para los que existen resultados de simulación. La HNC–DLVO mejora los resultados obtenidos por la HNC multicomponente, cuando esta tiene solución, con respecto a la simulación. Y en algunos casos también respecto de la MSA. Esto es especialmente claro para los valores de la temperatura crítica normalizada.

Hemos analizado la termodinámica resultante de la teoría DLVO según los métodos estándar de la física estadística. La única forma de garantizar la consistencia termodinámica en la descripción de potencial efectivo de par, es la de determinar la energía libre de Helmholtz y derivar de ella el resto de las magnitudes termodinámicas.

En cuanto a las ecuaciones que se derivan de la energía libre en forma consistente, hay que subrayar que incluso cuando se descarta el término de volumen, la ecuación del virial y de la energía difieren de sus análogas para los fluidos atómicos. Desde otro punto de vista, puede decirse que se aplican a los fluidos complejos, pero con distintos potenciales dependientes del estado $v_p(r; \rho, T)$ y $v_u(r; \rho, T)$. A pesar de la naturaleza puramente repulsiva del potencial DLVO, ambos potenciales contienen una contribución atractiva. La atracción de largo alcance en $v_p(r; \rho, T)$, está en acuerdo con el marco clásico de van der Waals, de modo que la nueva ecuación del virial reproduce

la transición líquido–vapor HNC–DLVO. Como consecuencia de ello, la ecuación de la compresibilidad estándar ya no es válida para la descripción unicomponente efectiva. De este modo se solventa el hecho de que la ecuación del virial, la ecuación de la energía y la ecuación de la compresibilidad para fluidos atómicos en la descripción efectiva unicomponente, conduzcan a inconsistencias termodinámicas (Louis, 2002).

El principio básico de la ecuación de la compresibilidad para los fluidos atómicos implica un proceso de carga de la densidad a interacción constante (Evans, 1979). Cuando se carga el potencial DLVO en la densidad, se carga simultáneamente en las interacciones, y esto explica el que la ecuación de la compresibilidad se haya de modificar para conducir a una termodinámica consistente (Tejero, 2003).

En resumen, la teoría DLVO proporciona una descripción efectiva unicomponente, que detecta la mayoría de las propiedades experimentales y de simulación para las suspensiones coloidales estabilizadas en la carga. El precio a pagar para ello es que han de modificarse las ecuaciones tan firmemente establecidas para los fluidos atómicos.

Conclusiones

1. Las Teorías Perturbativas e Integrales, así como los resultados de simulación, confirman que cierto modelo de potencial efectivo, con una dependencia no monótona en la densidad, presenta polimorfismo líquido.

La existencia de posibles transiciones L–L en sustancias puras es de gran trascendencia, y su estudio puede conducir a la síntesis de nuevas familias de líquidos, químicamente idénticos a las sustancias ya conocidas pero con propiedades muy diferentes.

2. El procedimiento estándar de simulación no puede ser aplicado a los potenciales dependientes de la densidad.

La estrategia desarrollada para la simulación con densidades locales, es de gran significación para el análisis de transiciones de fase, en sistemas cuya descripción implica el uso de potenciales efectivos dependientes del estado (metales líquidos y disoluciones coloidales).

3. Las discrepancias observadas entre las predicciones de la RHNC y la simulación, indican que la predicción de la separación de fases mediante IETs ha de hacerse con mucha cautela en potenciales dependientes de la densidad. Para obtener resultados fiables, ha de hacerse uso, partiendo de la energía libre, de una termodinámica consistente.

La ecuación de virial y de la energía que se derivan de la energía libre en forma consistente, difieren de sus análogas para los fluidos atómicos.

4. Dado que el principio básico de la ecuación de la compresibilidad para los fluidos atómicos implica un proceso de carga de la densidad a interacción constante, en el
-

tratamiento de los potenciales dependientes de la densidad es necesario modificar la ecuación de la compresibilidad para conducir a una termodinámica consistente.

5. Utilizando distintos potenciales dependientes del estado para el cálculo de cada magnitud termodinámica diferente, se pueden aplicar las ecuaciones de los fluidos simples.

Esto significa que, a pesar de que el potencial efectivo sea puramente repulsivo, como es el caso del DLVO, el potencial termodinámico asociado a la nueva ecuación del virial puede tener una parte atractiva. Dicha parte atractiva conduciría a una transición líquido-vapor en fluidos complejos, en acuerdo con el marco clásico van der Waals.

6. El tratamiento de las disoluciones coloidales según un modelo unicomponente efectivo con interacciones de par dependientes del estado termodinámico DLVO tiene profundas consecuencias:

- a) La función de correlación coloide-coloide es de corto alcance en todo el diagrama de fases. Cerca de una curva espinodal es una aproximación muy pobre a la mezcla, pero lejos de la región de coexistencia, puede ser una muy buena aproximación.
- b) La aproximación clásica HNC-DLVO detecta una transición líquido-vapor, lo que indica que la dependencia en la densidad del potencial DLVO es la responsable de llevar al fluido a la separación de fases.
- c) Al aumentar el radio de las partículas coloidales, esta separación de fase es dominada por el término de volumen y el mecanismo de apantallamiento del DLVO pasa a tener un papel secundario.
- d) Los términos de volumen tienen el efecto de un posible desplazamiento de la binodal en el plano de fases, por lo que las diferencias cuantitativas de la aproximación HNC-DLVO pueden exclusivamente deberse a la aproximación utilizada.
- e) En el régimen de baja asimetría de carga —para el que existen resultados de simulación— los valores de algunos parámetros críticos en la HNC-DLVO, mejoran los obtenidos por la HNC multicomponente, cuando ésta tiene solución. Esto es cierto en particular para la temperatura crítica normalizada.

En resumen, la teoría DLVO proporciona una descripción efectiva unicomponente que detecta la mayoría de las propiedades experimentales y de simulación para las suspensiones coloidales estabilizadas en la carga. El precio a pagar para ello es que han de modificarse las ecuaciones tan firmemente establecidas para los fluidos atómicos.

Apéndice A

Resolución numérica de la ecuación integral RHNC

Algunas ecuaciones integrales pueden resolverse analíticamente para determinados potenciales, como es el caso del potencial de esferas duras la aproximación de Percus–Yevick. Sin embargo la RHNC es resoluble únicamente por métodos numéricos. Expondremos a continuación el procedimiento empleado.

Hemos de resolver la ecuación OZ (1.79) y la ecuación de cierre RHNC (1.95), que considera como referencia el potencial de esferas duras, cuya función puente es $B_{HS}(r)$:

$$\begin{aligned} h(r; \rho, T) &= c(r; \rho, T) + \rho \int d\mathbf{r}' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho, T) h(r'; \rho, T) \\ h(r; \rho, T) &= e^{-\beta v(r; \rho, T) + h(r; \rho, T) - c(r; \rho, T) + B_{HS}(r; \rho, T)} - 1 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Trabajaremos en términos de la función serie $s(r; \rho, T) = h(r; \rho, T) - c(r; \rho, T)$ dado que, especialmente para potenciales discontinuos, el comportamiento de esta función es más suave que el de $h(r; \rho, T)$ y $c(r; \rho, T)$. Además la ecuación OZ es una convolución y por tanto, a diferencia de la ecuación de cierre, se trata de una relación funcional no local. Esto significa que el valor de $s(r; \rho, T)$ en cada punto depende del valor en todos los puntos de $c(r; \rho, T)$. Ello requeriría, en el caso de resolverse por integración directa, un tiempo de computación de al menos un orden de magnitud mayor que la integración

directa en el espacio de configuración (Glandt y Fitts, 1978). La forma de transformarla en una relación funcional local es realizando la transformación de Fourier¹, con lo que las ecuaciones a resolver son:

$$\tilde{s}(k; \rho, T) = \frac{\rho \tilde{c}^2(k; \rho, T)}{1 - \rho \tilde{c}(k; \rho, T)} \quad (\text{A.2a})$$

$$c(r; \rho, T) = e^{-\beta v(r; \rho, T) + s(r; \rho, T) + B_{HS}(r; \rho, T)} - 1 - s(r; \rho, T) \quad (\text{A.2b})$$

junto con la condición de optimización para la energía libre (B.5), la cual se reduce a encontrar el valor σ del diámetro de las esferas para el que:

$$4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g(r) - g_{HS}(r; \sigma)] \frac{dB_{HS}}{d\sigma} dr = 0 \quad (\text{A.3})$$

donde $g_{HS}(r; \sigma)$ es la función de distribución radial del fluido de esferas duras de referencia con diámetro atómico σ .

Los pasos esenciales del algoritmo puede resumirse del siguiente modo.

1. Se determinan $B_{HS}(r)$ y $\partial B_{HS}(r)/\partial\sigma$ para las esferas duras de diámetro σ .
2. Conocido el potencial $v(r; \rho, T)$ y la función puente del sistema de referencia, se resuelve el sistema de ecuaciones (A.2) mediante un proceso de iteración. Una alternativa sería realizar una simple iteración directa o de Picard:
 - (a) Partiendo de una solución inicial para $s(r; \rho, T)$, se introduce ésta en el cierre (A.2b) para calcular $c(r; \rho, T)$. Obtenemos la transformada de Fourier de la función de correlación directa obtenida, $\tilde{c}(k; \rho, T)$.
 - (b) Se introduce $\tilde{c}(k; \rho, T)$ en la transformada de la ecuación OZ (A.2a), para obtener $\tilde{s}(k; \rho, T)$. Calculamos la transformada inversa de $\tilde{s}(k; \rho, T)$, que puede tomarse como una nueva aproximación con la que volver a iniciar el proceso.
3. Una vez resuelto el sistema (A.2), se verifica si se cumple la condición de optimización para la energía libre (A.3) con la precisión deseada. De no ser así se genera una nueva estimación de σ a partir de las anteriores, mediante técnicas

¹Precisamos de un algoritmo rápido de transformación de Fourier, como es caso de la transformada rápida de Fourier (FFT, del inglés *Fast Fourier Transform*)

estándar para la búsqueda de raíces. Se repite el proceso de resolución completo, hasta que (A.3) se satisfaga con un grado de aproximación aceptable. La solución así obtenida podrá aceptarse como solución a la que converge el sistema para una densidad y temperatura dadas.

Ha de tenerse en cuenta que a altas densidades la ecuación RHNC converge muy lentamente. Esto es debido a que, para unas condiciones de densidad y temperatura dadas, el número de iteraciones de Picard necesario para conseguir la convergencia dependerá de lo diferente que sea la solución inicial de partida respecto de la solución final a la que converge el proceso. Así pues, a bajas densidades y altas temperaturas la convergencia resultará muy rápida; pero en la fase líquida, la obtención de la solución final mediante el método iterativo de Picard puede ser muy lenta o incluso no tener lugar. Esto ha llevado a diseñar otros métodos numéricos, que permitan mejorar la precisión de la función $\tilde{s}(k; \rho, T)$, obtenida en cada paso del proceso iterativo de Picard.

A.1. Método alternativo de iteración

Uno de los métodos numéricos más eficientes para resolver la ecuación OZ, diseñado inicialmente por Gillan (1979), se basa en una combinación del método de Newton–Raphson (NR) con las sucesivas iteraciones directas (ID). Labík *et. al.* (1985) propusieron introducir el uso de una base de funciones sinusoidales en lugar de las funciones diente de sierra de Gillan, lo cual hace que mejore enormemente la eficiencia del método (que llamaremos LMV, de Labik, Malijevsky y Vonka).

Discretizamos la variable r en la que se definen las funciones estructurales y en consecuencia el vector \mathbf{k} del espacio de Fourier. Definimos las funciones $\tilde{S}_j \equiv k_j \tilde{s}(k_j)$, $\tilde{C}_j \equiv k_j \tilde{c}(k_j)$, así como las transformadas inversas, $S_i \equiv r_i s(r_i)$, $C_i \equiv r_i c(r_i)$ en las que omitimos las dependencias para mayor simplicidad en la notación, y denotamos los valores discretos del módulo del vector posición \mathbf{r} y del vector de onda \mathbf{k} como $k_j = j\Delta k$ y $r_i = i\Delta r$ ($i, j = 1, \dots, N$) ($\Delta k \Delta r = \pi/N$ como es usual en la transformadas de Fourier, siendo N el número de puntos).

La ecuación (A.2a), en las nuevas funciones y variables discretizadas:

$$\tilde{S}_j - \frac{\rho \tilde{C}_j^2}{k_j - \rho \tilde{C}_j} = 0 \equiv \Psi_j, \quad j = 1, \dots, N \quad (\text{A.4})$$

La relación de cierre RHNC (A.2b) puede también escribirse, denotando los valores del potencial en cada punto como $v_i = v(r_i; \rho, T)$, en términos de una relación funcional de S_i :

$$C_i = r_i \exp(-\beta v_i + S_i/r_i - B_{HS}(r_i)) - S_i - r_i \equiv F[S_i] \quad (\text{A.5})$$

El método numérico de Gillan y LMV consiste en resolver las ecuaciones (A.4) como función de \tilde{S}_j , aproximando \tilde{C}_j por un desarrollo en torno a un valor inicial \tilde{S}_j^0 :

$$\tilde{C}_j = \tilde{C}_j^0 + \sum_{k=1}^{N-1} \tilde{C}_{j,k}(\tilde{S}_k - \tilde{S}_k^0) \quad (\text{A.6})$$

en el que los coeficientes del desarrollo:

$$\begin{cases} \tilde{C}_{j,k} = \frac{1}{N} [D(|k-j|) - D(|k+j|)], \\ D(l) = \sum_{i=1}^{N-1} \left(\frac{dF}{dS_i} \right)_0 \cos\left(\frac{\pi}{N} il\right) \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

y en los que las derivadas se calculan usando la relación de cierre (A.5):

$$\left(\frac{dF}{dS_i} \right)_0 = [S_i^0 + C_i^0] / r_i = h^0(r_i) \quad (\text{A.8})$$

Combina la rapidez de la convergencia del método de Newton Raphson (NR) (cuya aplicación requiere sin embargo un gran esfuerzo computacional, puesto que esencialmente consiste en resolver N ecuaciones no lineales, con el cálculo e inversión del Jacobiano correspondiente), con la economía de la iteración directa (ID), de convergencia mucho más lenta, con el objeto de obtener un mayor ajuste en la solución.

El proceso de resolución se realiza, pues, en dos bucles de iteración anidados:

1. Se resuelven las M primeras ecuaciones no lineales (A.4), junto con (A.6), mediante el método de Newton Raphson.

Hemos, por tanto, de resolver el sistema lineal:

$$\Delta \tilde{S}_j - \frac{\rho \tilde{C}_j}{k_j - \rho \tilde{C}_j} \left(2 + \frac{\rho \tilde{C}_j}{k_j - \rho \tilde{C}_j} \right) \sum_{k=1}^M \tilde{C}_{jk} \Delta \tilde{S}_k = \frac{\rho \tilde{C}_j^2}{k_j - \rho \tilde{C}_j} - \tilde{S}_j, \quad j = 1, \dots, M \quad (\text{A.9})$$

Es decir, partiendo de una estimación inicial $\tilde{S}_j = \tilde{S}_j^0$, calculamos $\Delta\tilde{S}_j = \tilde{S}_j^{n+1} - \tilde{S}_j^n$ ($j = 1...M$) a partir de:

$$\Delta\tilde{S}_j = \sum_k \mathbf{H}_{jk} \Psi_k, \quad j = 1, \dots, M \quad (\text{A.10})$$

donde $\mathbf{H} = -\mathbf{J}^{-1}$, y los elementos de la matriz del jacobiano:

$$J_{jk} = \delta_{jk} - \frac{\rho\tilde{C}_j}{k_j - \rho\tilde{C}_j} \left(2 + \frac{\rho\tilde{C}_j}{k_j - \rho\tilde{C}_j} \right) \tilde{C}_{j,k}, \quad j, k = 1, \dots, M \quad (\text{A.11})$$

La iteración NR se realiza hasta alcanzar la convergencia con una precisión aceptable, es decir, que:

- si $\left(\sum_{i=1}^M \Delta\tilde{S}_j^2 \right)^{1/2} > 10^{-5} \Rightarrow \tilde{S}_j^0 \equiv \tilde{S}_j^0 + \Delta\tilde{S}_j$ ($j = 1...M$), y se repite la iteración por resolución de NR en $j = 1...M$, con la nueva estimación inicial \tilde{S}_j^0 .
- si $\left(\sum_{i=1}^M \Delta\tilde{S}_j^2 \right)^{1/2} < 10^{-5} \Rightarrow \tilde{S}_j \equiv \tilde{S}_j^0 + \Delta\tilde{S}_j$ ($j = 1...M$), y se procede a calcular \tilde{S}_j para $j = (M+1)...(N-1)$, mediante iteración directa e introduciendo como valor inicial de \tilde{S}_j el obtenido para $j = 1...M$.

2. Se procede a la corrección de \tilde{S} mediante ID.

Para acelerar la convergencia, se hará uso de una modificación del método de iteración de Broyles (1960) según la cual los valores S_i^0 y \tilde{S}_j^0 de entrada en (A.5) y (A.6) se obtienen de:

$$\begin{cases} S_i^{0n+1} = (1 - \alpha)S_i^{0n} + \alpha S_i & i = 1, \dots, N \\ \tilde{S}_j^{0n+1} = (1 - \alpha)\tilde{S}_j^{0n} + \alpha\tilde{S}_j & j = 1, \dots, N \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

con la variable α definida por:

$$\alpha = \begin{cases} \alpha_i, & \text{si } \xi > \xi_m \\ 1 - (1 - \alpha_i)(\xi/\xi_m)^2, & \text{si } \xi < \xi_m \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

y el parámetro $\xi = [\Delta r \sum (S_i - S_i^0)^2]^{1/2}$. Los parámetros dependen del sistema, del número de puntos N y M , y de Δr , y deben escogerse adecuadamente. Este proceso de iteración se repetirá tantas veces como sea necesario hasta que la diferencia entre dos aproximaciones sucesivas sea menor que el error establecido.

Una vez realizada la iteración directa y obtenidas \tilde{S}_j para $j = 1 \dots (N - 1)$, se controla de nuevo la precisión de la estimación completa, y:

- si $\left(\sum_{i=1}^{N-1} \Delta \tilde{S}_j^2\right)^{1/2} > 10^{-5}$, vuelve a repetirse la iteración inicial de NR, introduciendo como estimación inicial la obtenida: $\tilde{S}_j^0 \equiv \tilde{S}_j$, $j = 1 \dots (N - 1)$.
- si $\left(\sum_{i=1}^{N-1} \Delta \tilde{S}_j^2\right)^{1/2} < 10^{-5}$, finaliza el proceso, y \tilde{S}_j ($j = 1 \dots (N - 1)$) se considera la solución, para una densidad y temperatura dadas.

Kinoshita y Harada (KH), investigando la estrategia de iteración de Gillan, encontraron que la estructura de la matriz jacobiana utilizada en el proceso de Newton–Raphson es esencialmente la misma en un amplio rango de densidades y temperaturas (Kinoshita y Harada, 1988). Esto significa que una vez resuelta la ecuación OZ bajo unas ciertas condiciones de referencia, al resolver la ecuación integral, incluso bajo condiciones termodinámicas distintas, puede utilizarse el mismo jacobiano en el nuevo proceso iterativo. Así pues, una vez resuelta la ecuación OZ para una densidad y temperatura dadas, se almacenará el jacobiano para los posteriores cálculos bajo condiciones diferentes de densidad y temperatura. Este criterio es válido igualmente para las sucesivas soluciones de la ecuación RHNC, que hay que realizar a idénticas densidades y temperaturas, con el fin de encontrar el valor de σ que optimice la energía libre.

El método simple de resolución LMV conlleva el cálculo del jacobiano cada vez que se realice una iteración NR; la combinación de éste con la estrategia KH debida a Lomba (1989), incrementa la eficiencia y rapidez del proceso. Pero además garantiza generalmente una mayor convergencia de la solución. Este método resulta por tanto especialmente ventajoso cuando el problema OZ ha de resolverse para distintas condiciones físicas o sistemas de referencia.

Apéndice B

Condición de optimización de Lado, Foiles y Ashcroft

En el cálculo de la aproximación RHNC para la función de distribución radial de un fluido con potencial de par $v(r)$, el potencial de referencia $v_0(r)$ puede escogerse de modo que, en lugar de introducir parámetros de alcance e intensidad de interacción arbitrarios, éstos sean tales que f_{RHNC} resulte mínima, condición por otro lado esencial en la colectividad canónica:

$$\delta f_{RHNC} = 0 \quad (\text{B.1})$$

La energía libre f_{RHNC} (1.96), viene determinada por las funciones de distribución del sistema de referencia y del sistema completo, y por la función puente del sistema de referencia. Es por tanto un funcional de las funciones de distribución del fluido $g(r)$ y del fluido de referencia $g_0(r)$, así como de la función puente de éste, $B_0(r)$. Diferenciando (1.96):

$$\begin{aligned} \beta \delta f_{RHNC} &= 2\pi\rho \int_0^\infty dr r^2 \{c(r) - h(r) + \ln [g(r)e^{\beta v(r)}] - B_0(r)\} \delta g(r) \\ &- 2\pi\rho \int dr r^2 [g(r) - g_0(r)] \delta B_0(r) = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

lo cual implica que:

$$c(r) = h(r) - \ln [g(r)e^{\beta v(r)}] + B_0(r) \quad (\text{B.3})$$

$$4\pi\rho \int dr r^2 [g(r) - g_0(r)] \delta B_0(r) = 0 \quad (\text{B.4})$$

que representan la propia ecuación de cierre RHNC y una nueva ligadura para la función puente del sistema de referencia, forzada por la condición de energía mínima. En particular, si se trata de un potencial de referencia $v_0(r) = v_0(r; \sigma, \epsilon)$ que contenga parámetros ajustables para la longitud σ y para la energía ϵ :

$$4\pi\rho \int dr r^2 [g(r) - g_0(r)] \sigma \frac{\partial B_0(r)}{\partial \sigma} = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$4\pi\rho \int dr r^2 [g(r) - g_0(r)] \epsilon \frac{\partial B_0(r)}{\partial \epsilon} = 0 \quad (\text{B.6})$$

ecuaciones que determinarán los valores óptimos de σ y ϵ que minimizan la energía libre¹. La condición de energía libre de Helmholtz mínima, además de eliminar posibles indeterminaciones, incrementa la consistencia de la ecuación RHNC (Lado, 1973, 1982c).

¹Para el potencial de esferas duras, la ecuación (B.6) resulta obvia, y σ representa el diámetro de las esferas.

Apéndice C

Cálculo de la energía libre mediante IETs en potenciales $v(r; \rho, T)$

La generalización del proceso de carga en el potencial para potenciales dependientes de la densidad $v(r; \rho, T)$, nos lleva a la expresión para la energía libre:

$$f^{ex}(\rho, T) = \frac{1}{2}\rho \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T|\alpha) v(r; \rho, T) \quad (\text{C.1})$$

donde $g(r; \rho, T|\alpha)$ es la función de distribución radial del potencial $\alpha v(r; \rho, T)$, con $0 \leq \alpha \leq 1$.

Puesto que no conocemos la expresión paramétrica de $g(r; \rho, T|\alpha)$, hemos de recurrir a la expresión:

$$g(r; \rho, T|\alpha) = e^{-\beta\alpha v(r; \rho, T) + h(r; \rho, T|\alpha) - c(r; \rho, T|\alpha) + B(r; \rho, T|\alpha)} \quad (\text{C.2})$$

cuya derivada respecto del parámetro α , en la que omitimos por brevedad las dependencias en (ρ, T) de las funciones de correlación:

$$\begin{aligned} g\beta v(r; \rho, T) &= -\frac{\partial g}{\partial \alpha} + g \frac{\partial}{\partial \alpha} [h - c] + g \frac{\partial B}{\partial \alpha} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\frac{1}{2}h^2 + h - g \{h - c + B\} \right] + c \frac{\partial h}{\partial \alpha} - B \frac{\partial g}{\partial \alpha} \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

que insertándola en (C.1):

$$\begin{aligned}\beta f^{ex}(\rho, T) &= \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} \left\{ \int_0^1 d\alpha \frac{-\partial}{\partial \alpha} \left[\frac{h^2}{2} + h - g(h - c + B) \right] \right\} \\ &+ \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha c \frac{\partial h}{\partial \alpha} \\ &+ \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha B \frac{\partial g}{\partial \alpha}\end{aligned}\quad (C.4)$$

y podemos integrar en α cada sumando por separado salvo el último, que requiere el conocimiento de la función puente. Escribiendo por separado cada una de las contribuciones a la energía libre¹:

$$\begin{aligned}\beta f^{(1)} &\equiv -\frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} \left[\frac{h^2}{2} + h - \{h + 1\} \overbrace{\{h - c + B\}}^{\ln[ge^{\beta v}]} \right] \\ &= -\frac{\rho}{2!} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[\frac{\tilde{h}^2}{2} - \tilde{h}(\tilde{h} - \tilde{c}) \right] - \frac{\rho}{2} \tilde{c}(0)\end{aligned}\quad (C.5)$$

$$\begin{aligned}\beta f^{(2)} &\equiv \frac{\rho}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_0^1 d\alpha \left[\tilde{c} \frac{\partial \tilde{h}}{\partial \alpha} \right] \stackrel{\tilde{c} = \frac{\tilde{h}}{1+\rho\tilde{h}}}{=} \frac{\rho}{2!} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \int_0^1 d\tilde{h} \frac{\tilde{h}}{1 + \rho\tilde{h}} \\ &= -\frac{1}{2\rho} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \ln[1 + \rho\tilde{h}] - \rho\tilde{h} \right\}\end{aligned}\quad (C.6)$$

$$\beta f^{(3)} \equiv \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha B \frac{\partial g}{\partial \alpha}\quad (C.7)$$

¹En los fluidos simples, en los que el potencial de par no depende de la densidad, podíamos escribir:

$$\rho k_B T \chi_T = 1 + \rho \int d\mathbf{r} h(r) = \frac{1}{1 - \rho \tilde{c}(0)} \Rightarrow \rho \tilde{c}(0) = 1 - \frac{1}{\rho k_B T \chi_T}$$

de modo que la última contribución en $\beta f^{(1)}$:

$$-\frac{\rho}{2} \tilde{c}(0) = \frac{1}{2} (\beta / \rho \chi_T - 1) \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \beta P}{\partial \rho} - 1 \right)$$

En el caso que nos ocupa, el potencial de par efectivo depende explícitamente de la densidad y la ecuación de la compresibilidad no se cumple, de modo que esta igualdad no es cierta:

$$-\frac{\rho}{2} \tilde{c}(0) \neq \frac{1}{2} (\beta / \rho \chi_T - 1)$$

de modo que para llegar a una expresión de la energía libre que no dependa del parámetro de carga, hemos de realizar alguna hipótesis o aproximación para la función puente.

C.1. *Energía libre HNC*

La energía HNC del potencial de par efectivo $v(r; \rho, T)$, tomando $B(r; \rho, T|\alpha) = 0$ y sumando las contribuciones no son nulas (C.5) y (C.6):

$$\beta f_{HNC}^{ex}(\rho, T) = -\frac{1}{2\rho} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ \rho^2 \tilde{h} \left[\frac{\tilde{h}}{2} - (\tilde{h} - \tilde{c}) \right] + \ln [1 + \rho \tilde{h}] - \rho \tilde{h} \right\} - \frac{\rho}{2} \tilde{c}(0) \quad (C.8)$$

que coincide con el funcional de la energía HNC para los fluidos simples, con potencial de par independiente del estado.

C.2. *Energía libre RHNC*

Puesto que para el cálculo de la energía libre RHNC aproximaremos la función puente a la de un potencial de referencia $v_0(r)$, consideramos una carga secuencial del potencial efectivo. Primeramente cargamos el potencial hasta alcanzar el de referencia y después el resto:

$$v(r; \rho, T) = v_0(r) + \Delta v(r; \rho, T) \rightarrow v(r; \rho, T|\alpha_0, \alpha_1) = \alpha_0 v_0(r) + \alpha_1 \Delta v(r; \rho, T) \quad (C.9)$$

La parte de exceso de la energía libre viene determinada por la parte configuracional de la función de partición. Para el sistema parcialmente cargado en la interacción:

$$Q_N^{ex}(\rho, T|\alpha_0, \alpha_1) = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\beta \sum_{i,j} v(r_{ij}; \rho, T|\alpha_0, \alpha_1) \right] \quad (C.10)$$

y la energía libre de exceso por partícula del sistema parcialmente cargado:

$$\beta f^{ex}(\rho, T|\alpha_0, \alpha_1) = -\frac{1}{N} \ln Q_N^{ex}(\rho, T|\alpha_0, \alpha_1) \quad (C.11)$$

que derivándola respecto de cada uno de los parámetros de carga:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[\beta f^{ex}(\rho, T|\alpha_0, \alpha_1)]}{\partial \alpha_0} &= \frac{1}{2\rho} \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T|\alpha_0, \alpha_1) v_0(r) \equiv G_0(\alpha_0, \alpha_1) \\ \frac{\partial[\beta f^{ex}(\rho, T|\alpha_0, \alpha_1)]}{\partial \alpha_1} &= \frac{1}{2\rho} \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T|\alpha_0, \alpha_1) \Delta v(r; \rho, T|\alpha_0, \alpha_1) \equiv G_1(\alpha_0, \alpha_1) \end{aligned}$$

ecuaciones que integradas nos proporcionan la energía de exceso en el proceso de carga secuencial, y a partir de ésta la del sistema cargado:

$$\beta f^{ex}(\rho, T | \alpha_0, \alpha_1) = \int_0^{\alpha_0} d\alpha'_0 G_0(\alpha'_0, 0) + \int_0^{\alpha_1} d\alpha'_1 G_1(\alpha'_0, \alpha'_1) \quad (C.12)$$

$$\begin{aligned} \beta f^{ex}(\rho, T) &= \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha_0 g(r; \rho, T | \alpha_0, 0) \beta v_0(r) \\ &+ \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha_1 g(r; \rho, T | 1, \alpha_1) \beta \Delta v(r; \rho, T) \end{aligned} \quad (C.13)$$

- El primer término de la ecuación (C.13) representa la energía sistema de referencia βf_0^{ex} , que puede calcularse con las ecuaciones (C.5)-(C.7):

$$\beta f_0^{ex} = \beta f_0^{(1)} + \beta f_0^{(2)} + \beta f_0^{(3)} \quad (C.14)$$

- El segundo término de la ecuación (C.13), o incremento producido en el resto del proceso de la carga del potencial, puede también descomponerse en expresiones del tipo (C.5)-(C.7). Puesto que las dos primeras contribuciones se han integrado en α , las escribiremos como diferencia del resultado para el potencial completo $v(r; \rho, T)$ y el de referencia $v_0(r)$. Por tanto:

$$\beta \Delta f^{ex} = \beta \Delta f^{(1)} + \beta \Delta f^{(2)} + \beta \Delta f^{(3)} \quad (C.15)$$

$$\beta \Delta f^{(j)} = \beta f^{(j)} - \beta f_0^{(j)}, \quad j = 1, 2 \quad (C.16)$$

$$\beta \Delta f^{(3)} = \frac{1}{2} \rho \int d\mathbf{r} \int_0^1 d\alpha_1 B(r; \rho, T | 1, \alpha_1) \frac{\partial g(r; \rho, T | 1, \alpha_1)}{\partial \alpha_1} \quad (C.17)$$

De aquí que la energía de exceso (C.13) puede escribirse:

$$\beta f^{ex} = \beta f_0^{ex} + \beta \Delta f^{ex} = \beta f^{(1)} + \beta f^{(2)} + \beta f_0^{(3)} + \beta \Delta f^{(3)} \quad (C.18)$$

y sobre esta expresión hacemos diversas consideraciones:

- Hacemos la sustitución:

$$\beta f_0^{(3)} = \beta f_0 - \beta f_0^{(1)} - \beta f_0^{(2)} \quad (C.19)$$

- El comportamiento de $B(r | 1, \alpha_1)$ en la región del potencial repulsivo de referencia no afecta al valor de la integral. Y puesto $B(r)$ es de corto alcance, sólo es relevante la región del primer máximo de $g(r | 1, \alpha_1)$. Por el principio de universalidad

de la función puente, $B(r|1, \alpha_1)$ resulta poco sensible a la carga del potencial realizada desde el potencial de referencia y podemos aproximarla a la del sistema de referencia $B(r|1, 0)$:

$$\begin{aligned}\beta\Delta f^{(3)} &\approx \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} B(r; \rho, T|1, 0) [g(r; \rho, T|1, 1) - g(r; \rho, T|1, 0)] \\ &= \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} B_0(r) [g(r; \rho, T) - g_0(r)]\end{aligned}\quad (\text{C.20})$$

donde $g(r; \rho, T)$ es la función de distribución radial del sistema completo $v(r; \rho, T)$, y $g_0(r)$, $B_0(r)$, son la función de distribución radial y la función puente del sistema de referencia. Este término compensa la parte dependiente de las funciones puente que aparecen en $\beta f^{(1)}$ y $\beta f_0^{(1)}$.

En resumen, la energía libre de exceso RHNC por partícula²:

$$f_{RHNC}^{ex} = f^{(1)} + f^{(2)} + f_0^{(3)} + \Delta f^{(3)} \quad (\text{C.22})$$

siendo $f^{(1)}$, $f^{(2)}$ y $\Delta f^{(3)}$ las contribuciones a la energía libre de exceso del potencial completo $v(r; \rho, T)$ calculadas mediante (C.5), (C.6) y (C.20), y siendo $f_0^{(3)}$ la contribución del potencial de referencia calculada mediante (C.7).

Obsérvese que también en la aproximación RHNC, como en la HNC, el funcional de la energía libre de exceso (C.22) coincide con el correspondiente funcional en los fluidos simples. La única diferencia es que, en el modelo efectivo del fluido complejo, el potencial de par del que se obtienen las funciones de correlación depende paramétricamente del estado.

²En la aproximación HNC, la expresión para la energía libre de exceso por partícula se obtiene anulando la función puente en (C.22). De ahí que para la aproximación RHNC pueda también escribirse:

$$f_{RHNC}^{ex} = f_{HNC}^{ex} - f_{HNC0}^{ex} - f_0^{ex} \quad (\text{C.21})$$

donde f_{HNC}^{ex} y f_{HNC0}^{ex} son la energía libre de exceso HNC por partícula para el sistema completo y para el sistema de referencia respectivamente, y f_0^{ex} es la energía libre exacta de exceso por partícula para el sistema de referencia.

Apéndice D

Potenciales termodinámicos para DLVO

D.1. Ecuación de la presión

Partimos de la contribución de largo alcance ($r > 2R$) del potencial v_{DLVO} :

$$\begin{aligned}\beta v(r; \rho; T) &= \lambda Z_{>}^2 \kappa \phi(\kappa r) \\ Z_{>} &\equiv Z \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right) = Z_{>}(\rho) \\ \kappa &\equiv \sqrt{4\pi\lambda [Z\rho + 2\rho_s]} = \kappa(\rho) \\ \phi(\kappa r) &= \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r}\end{aligned}\tag{D.1}$$

en cuyos factores hemos obviado la dependencia en la temperatura, que se da a través de λ , considerándola constante.

Las derivadas que aparecen en la ecuación del virial, para el potencial (D.1):

$$\begin{aligned}r \frac{\partial}{\partial r} \beta v(r; \rho, T) &= Z_{>}^2 \kappa^2 \lambda r \phi' \\ \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \beta v(r; \rho, T) &= \rho Z_{>}^2 \kappa' \lambda \phi + \rho Z_{>}^2 \kappa \kappa' \lambda r \phi' + 2\rho Z_{>} Z_{>}' \kappa \lambda \phi \\ \left(\frac{1}{3} r \frac{\partial}{\partial r} - \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \beta v(r; \rho, T) &= \left[1 - 3\rho \frac{\kappa'}{\kappa} \right] \left(\frac{1}{3} r \frac{\partial}{\partial r} \right) \beta v(r; \rho, T) - \rho \frac{\kappa'}{\kappa} \beta v(r; \rho, T) - 2\rho \frac{Z_{>}'}{Z_{>}} \beta v(r; \rho, T)\end{aligned}$$

en las que hemos omitido, por simplicidad, las dependencias:

$$\begin{aligned}\kappa' &\equiv \kappa'(\rho) = \frac{\kappa}{2\rho(1+\xi)}; \quad \xi = 2\rho_s/Z\rho \\ Z'_{>} &\equiv Z'_{>}(\rho) = \frac{\kappa R^2}{(1+\kappa R)} \kappa' Z_{>}(\rho) = \left[\frac{\kappa R}{1+\kappa R} \right]^2 \frac{1}{2\rho(1+\xi)} Z e^{\kappa R} \\ \phi' &\equiv \phi'(\kappa r) = - \left[1 + \frac{1}{\kappa r} \right] \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r}\end{aligned}$$

Por tanto, la ecuación del virial para el potencial DLVO:

$$\begin{aligned}\frac{\beta p}{\rho} &= 1 - \frac{1}{2}\beta\rho \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) \left(\frac{1}{3} r \frac{\partial}{\partial r} \right) v^*(r; \rho, T) \\ &+ \frac{1}{2}\beta\rho^2 \frac{\kappa'}{\kappa} \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) v(r; \rho, T) + \beta\rho^2 \frac{Z'_{>}}{Z_{>}} \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) v(r; \rho, T) \quad (\text{D.2})\end{aligned}$$

donde

$$v^*(r; \rho, T) = \left[1 - 3\rho \frac{\kappa'}{\kappa} \right] v(r; \rho, T) = \frac{2\xi - 1}{2(1+\xi)} v(r; \rho, T) \quad (\text{D.3})$$

e introduciendo en la ecuación (D.2) la expresión de $v(r; \rho, T)$, en términos de $v^*(r; \rho, T)$:

$$\begin{aligned}\frac{\beta p}{\rho} &= 1 - \frac{1}{2}\beta\rho \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) \left(\frac{1}{3} r \frac{\partial}{\partial r} \right) v^*(r; \rho, T) \\ &+ \frac{1}{2(2\xi - 1)}\beta\rho \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) v^*(r; \rho, T) \\ &+ \frac{(\kappa R)^2}{1+\kappa R} \left(\frac{1}{2\xi - 1} \right) \beta\rho \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) v^*(r; \rho, T)\end{aligned}$$

De lo que se concluye que la nueva ecuación del virial, en términos de un nuevo potencial efectivo $v_p(r; \rho, T)$:

$$\frac{\beta p}{\rho} = 1 - \frac{1}{2}\beta\rho \int d\mathbf{r} g(r; \rho, T) \left(\frac{1}{3} r \frac{\partial}{\partial r} \right) v_p(r; \rho, T) \quad (\text{D.4})$$

donde

$$v_p(r; \rho, T) = v^*(r; \rho, T) - \frac{3}{2\xi - 1} \left[1 + \frac{2(\kappa R)^2}{1+\kappa R} \right] \int_{\infty}^r dr' \frac{v^*(r'; \rho, T)}{r'} \quad (\text{D.5})$$

Para el cálculo del potencial efectivo $\bar{v}_p(r; \rho)$ en $r > 2R$, correspondiente a la nueva ecuación del virial (D.4) del potencial DLVO, integramos por partes:

$$\int_{\infty}^r dr' \frac{e^{-\kappa r'}}{r'^2} = -\frac{e^{-\kappa r'}}{r'} \Big|_{\infty}^r + \kappa \int_r^{\infty} \frac{e^{-\kappa r'}}{\kappa r'} \kappa dr' = -\frac{e^{-\kappa r}}{r} + \kappa \Gamma(0, x) \quad (\text{D.6})$$

con $\Gamma(0, x) = \int_x^\infty dt t^{-1} e^{-t}$, la función gamma incompleta. Sustituyendo en (D.5) las expresiones de los potenciales (D.1) y (D.3) y agrupando términos, se tiene que el nuevo potencial efectivo para DLVO, en $r > 2R$:

$$\begin{aligned} \bar{v}_p(r; \rho, T) &= \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{3}{1 + \xi} \frac{\kappa^2 R^2}{1 + \kappa R} \left[\frac{e^{-\kappa r}}{r} - \kappa \Gamma(0, \kappa r) \right] \\ &+ \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \left[\frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{3}{2(1 + \xi)} \kappa \Gamma(0, \kappa r) \right] \end{aligned} \quad (D.7)$$

D.2. Ecuación de la energía

De la ecuación de la energía (1.58), se tiene que:

$$u = \frac{3}{2} k_B T - \frac{1}{N} \left\langle \frac{\partial \beta V_N(\mathbf{r}^N)}{\partial \beta} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T + \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}; \rho, T) \frac{\partial \beta v(r; \rho, T)}{\partial \beta} \quad (D.8)$$

Partimos de nuevo del potencial (D.1), en el que ahora consideramos su dependencia en la temperatura a través de λ y fijamos ρ . Obviando la dependencia en la densidad:

$$\lambda \equiv e^2 / \epsilon k_B T = \lambda(T)$$

$$Z_{>} \equiv Z_{>}(T)$$

$$\kappa \equiv \kappa(T)$$

De donde se concluye que la nueva ecuación de la energía, en términos de un nuevo potencial efectivo $v_u(r; \rho, T)$:

$$u = \frac{3}{2} k_B T + \frac{\rho}{2} \int d\mathbf{r} g(\mathbf{r}; \rho, T) v_u(r; \rho, T) \quad (D.9)$$

Para el cálculo del potencial efectivo $\bar{v}_u(r; \rho, T)$ en $r > 2R$, correspondiente a la nueva ecuación de la energía (D.9) del potencial DLVO, derivamos:

$$\frac{\partial \beta v(r; \rho, T)}{\partial \beta} = Z^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \frac{e^{2\kappa R}}{(1 + \kappa R)^2} \left[1 + \frac{\kappa^2 R^2}{1 + \kappa R} - \frac{\kappa^2}{2} \right] \frac{\partial \lambda}{\partial \beta} \equiv \bar{v}_u(r; \rho, T) \quad (D.10)$$

Agrupando términos se tiene que el nuevo potencial efectivo, para DLVO, en $r > 2R$:

$$\begin{aligned} \bar{v}_u(r; \rho, T) &= \frac{Z^2 e^2}{\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \left(1 + \frac{\kappa^2 R^2}{1 + \kappa R} \right) \frac{e^{-\kappa r}}{r} \\ &- \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon} \left(\frac{e^{\kappa R}}{1 + \kappa R} \right)^2 \kappa e^{-\kappa r} \end{aligned} \quad (D.11)$$

Referencias

- Allen M. O. y Tildesley D. J. (1987). *Computer simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford.
- Almarza, N. G., Lomba, E., Ruiz, G. y Tejero, C. F. (2001). *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 2038.
- Almarza, N. G., Lomba, E., Ruiz, G. y Tejero, C. F. (2003). *Phys. Rev. E*, **67**, 21202.
- Anta, J. A. y Louis, A. A. (2000). *Phys. Rev. B*, **61**, 11400.
- Anta, J. A. y Lago, S. (2002). *J. Chem. Phys.*, **116**, 10514.
- Anta, J. A., Bresme F. y Lago, S. (2003). *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S3491.
- Arnold, A., Mauser, N. y Hafner, J. (1989) *J. Phys.: Condens. Matter*, **1**, 965.
- Ascarelli, P. y Harrison, R. J. (1969). *Phys. Rev. Lett.*, , **22**, 385.
- Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics*, Saunders College, Philadelphia.
- Belloni, L. (1986). *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 2026.
- Belloni, L. (2000). *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, R549.
- Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R. y Straatsma, T. P. (1987) *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269.
- Binder, K. (1981). *Z. Phys. B*, **43**, 119.
- Broyles, A. A. (1960). *J. Chem. Phys.*, **33**, 456.
- Caccamo, C. (1996). *Phys. Rep.*, **274**, 1-105.
-

- Casanova, G., Dulla, R. J., Jonah, D. A., Rowlinson J. S. y Saville, G. (1970). *Mol. Phys.*, **18**, 589.
- Clément-Cottuz, J., Amokrane, S. y Regnaut, C. (2002). *Phys. Rev. E*, **61**, 1692.
- Coussaert, T. y Baus, M. (1995). *Phys. Rev. E* **52**, 862.
- Crocker, J. C. y Grier, D. G. (1994). *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 352.
- Crocker, J. C. y Grier, D. G. (1996). *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 298.
- Crocker, J. C. y Grier, D. G. (1996a). *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1897.
- Daanoun, A., Tejero, C. F. y Baus, M. (1994). *Phys. Rev. E*, **50**, 2913.
- Derjaguin, B. V. y Landau, L. (1941). *Acta Physicochim. (URSS)*, **14**, 633.
- Dijkstra, M. y Roij, van R. (1998). *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 1219.
- Dijkstra, M., van Roij, R. y Evans, R. (1998a). *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2268.
- Dijkstra, M., van Roij, R. y Evans, R. (1999). *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 117.
- Dijkstra, M., van Roij, R. y Evans, R. (1999a). *Phys. Rev. E*, **59**, 5744.
- Dijkstra, M., Brader, J.M. y Evans, R. (1999b). *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 10079.
- Dulla, R. J., Rowlinson, J. S. y Smith, W. R. (1971). *Mol. Phys.*, **21**, 299.
- Dupont, G., Moulinasse, S., Ryckaert, J. P. y Baus, M. (1993). *Mol. Phys.*, **79**, 453.
- Egelstaff, P. (1967) *An Introduction to the Liquid State*, Academic, New York.
- Evans, R. (1979). *Adv. Phys.*, **28**, 143.
- Frenkel, D. y Smit, B. (1996). *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, USA.
- Gillan, M. J. (1979). *Mol. Phys.*, **38**, 1781.
- Glandt, E. D. y Fitts, D. D. (1978). *J. Chem. Phys.*, **68**, 4546.
- Grimson, M. J. y Sibert, M. (1991). *Mol. Phys.*, **74**, 397.

- Hafner, J. (1987). *From Hamiltonians to Phase Diagrams*, Springer, Berlin.
- Halcioğlu, T. y Sinanoğlu, O. (1968). *J. Chem. Phys.*, **49**, 996.
- Hansen, J. P. y McDonald, I. R. (1986). *Theory of Simple Liquids*, segunda edición (Academic, New York).
- Hansen, J. P. y Lowën, H. (2000). *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **51**, 209.
- Harrington, S., Zhang, R., Poole, P.H., Sciortino, F. y Stanley, H.E. (1997). *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2409.
- Harrison, W. A. (1966) *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, W. A. Benjamin, New York.
- Henderson, D. (1992). *Foundamentals of Inhomogeneous Fluids*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Hoover, W.G. y DeRocco, A. G. (1962). *J. Chem. Phys.*, **36**, 3141.
- Jank, W. y Hafner, J. (1990) *Phys. Rev. B*, **41**, 1497.
- Jones, W. (1973). *J. Phys. C*, **6**, 2833.
- Kardar, M. y Golestanian, R. (1999) *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1233.
- Keen, D.A. y McGreevy, R. L. (1990) *Nature*, **344**, 423.
- Kepler, G. M. y Fraden, S. (1994). *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 356.
- Kinoshita, M. y Harada, M. (1988). *Mol. Phys.*, **65**, 599.
- Labík, S., Maličevský, A. y Petr Vönka (1985). *Mol. Phys.* **56**, 709.
- Lado, F. (1973). *Phys. Rew. A*, **8**, 2548.
- Lado, F. (1982). *Mol. Phys.*, **47**, 283.
- Lado, F. (1982b). *Mol. Phys.*, **47**, 299.
- Lado, F. (1982c). *Phys. Lett.*, **89A**, 196.
- Lado, F., Foiles, S. M. y Ashcroft, N. W. (1983). *Phys. Rew. A*, **28**, 2374.
-

- Larsen, A. E. y Grier, D. G. (1996). *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3862.
- Larsen, A. E. y Grier, D. G. (1997). *Nature*, **385**, 230.
- Likos, C. N. (2001). *Phys. Rep.*, **348**, 267.
- Linse, P. (2000). *J. Chem. Phys.*, **113**, 4359.
- Lomba, E. (1989). *Mol. Phys.*, **68**, 87.
- Lomba, E. y Almarza, N. G. (1994). *J. Chem. Phys.*, **100**, 8367.
- Louis, A. A. (2002). *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 9187.
- Low  n, H., Hansen, J. P. y Madden, P. A. (1993). *J. Chem. Phys.* **98** 3275.
- Lyubartsev, A. P. y Laaksonen, A. (1995) *Phys. Rev. E*, **52**, 3730.
- Lyubartsev, A. P. y Laaksonen, A. (1999) *Comput. Phys. Commun.*, **121-122**, 57.
- Meijer, E. J., y Frenkel, D. (1991). *J. Chem. Phys.*, **94**, 2269.
- Mishima, O., Stanley, H. E. (1998). *Nature*, **396**, 329.
- McGreevy, R. L. y Pusztai, L. (1988) *Mol. Simul.*, **1**, 359.
- Mc. Quarrie, D. A. (1973). *Statistical Mechanics*, Harper, Row, New York.
- Morita, T. (1960). *Prog. Theor. Phys.*, **23**, 829.
- Morita, T. y Hiroike, K. (1960). *Prog. Theor. Phys.*, **23**, 1003.
- Ornstein, L. S. y Zernike, F. (1926). *Phys. Z.*, **27**, 761.
- Petris, S. N. y Chan, D. Y. C. (2002). *J. Chem. Phys.*, **116**, 8588.
- Poole, P.H., Grande, T., Angell, C.A. y McMillan P.F. (1997). *Science*, **275**, 322.
- Re      , J. y Linse, P. (2001). *J. Chem. Phys.*, **114**, 10131.
- Robbins, M. O., Kremer, K. y Grest, G. G. (1988). *J. Chem. Phys.*, **88**, 3286.
- Roij, R. van y Hansen, J. P. (1997). *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3082.

- Roi, R. van, Dijkstra, M. y Hansen J. P. (1999). *Phys. Rev. E*, **59**, 2010.
- Rosenfeld, Y. y Ashcroft, N.W. (1979). *Phys. Rev. A*, **20**, 1208.
- Rowlinson, J. S. (1967). *Mol. Phys.*, **12**, 513.
- Rowlinson, J. S. y Swinton, F. L. (1982). *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth, London.
- Ruiz, G., Anta, J. A. y Tejero, C. F. (2003). *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S3537.
- Rushbrooke, G. S. y Silbert, M. (1967). *Mol. Phys.*, **12**, 505.
- Schlijper, da Gama, T. y Ferreira (1993). *J. Chem. Phys.*, **98**, 1534.
- Sinanoğlu, O. (1967a). *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 340.
- Sinanoğlu, O. (1967b). *Adv. Chem. Phys.*, **12**, 283.
- Stanley, H. E. (1971). *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, segunda edición (Oxford University Press).
- Stillinger, F. H. (1964) *Molten Salt Chemistry*, ed. M. Blander, Interscience-Wiley, New York.
- Stillinger, F. H., Sakai, H. y Torquato, S. (2002). *J. Chem. Phys.*, **117**, 288.
- Stroud, D. y Ashcroft, N. W. (1972) *Phys. Rev. B*, **5**, 371.
- Tata, B. R. V., Rajalakshmi, M. y Arora, A. K. (1992). *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3778.
- Tejero, C. F., Daanoun, A. Leekkerkerker, H. N. W. y Baus, M. (1994). *Phys. Rev. Lett.* **73**, 752.
- Tejero, C. F. y Baus, M. (1998). *Phys. Rev. E*, **57**, 4821.
- Tejero, C. F. y Baus, M. (2000). *Física Estadística del equilibrio. Fases de la materia*, Aula documental de Investigación, Madrid.
- Tejero, C. F. (2003). *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S395.
- Tejero, C. F. y Baus, M. (2003). *J. Chem. Phys.*, **118**, 892.
-

Thimuralai, D. (1989). *J. Phys. Chem.*, **93**, 5637.

Verwey, E. J. W. y Overbeek J. Th. G. (1948). *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Amsterdam, Elsevier.

Warren, P. (2000). *J. Chem. Phys.*, **112**, 4683.

Zwanzig, R. W. (1954). *J. Chem. Phys.*, **22**, 1420.

Publicaciones

Parte de los resultados discutidos en esta memoria han sido publicados en los siguientes artículos:

- *Evidence of double criticality in a fluid model with density dependent interactions*
N. G. Almarza, E. Lomba, G. Ruiz, y C. F. Tejero
Phys. Rev. Lett. **86**, 2038 (2001).
 - *Local density approach for modeling fluids with density-dependent interactions*
N. G. Almarza, E. Lomba, G. Ruiz, y C. F. Tejero
Phys. Rev. E **67**, 21202 (2003)
 - *The vapour-liquid transition of charge-stabilized colloidal suspensions: an effective one-component description*
G. Ruiz, J.A. Anta, y C. F. Tejero
J. Phys.: Condens. Matter **15**, S3537 (2003).
-

